Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

POSTMASTER:
IF NOT DELIVERABLE NOTIFY
Chemical Abstracts
OHIO STATE UNIV., COLUMBUS 10, O.
AND POSTAGE WILL BE SENT
REC'D JAN 23 1958 C. A. LIBRARY
ABSTRACTOR:
PLEASE RETURN PROMPTLY TO
CHEMICAL ABSTRACTS
OHIO STATE UNIV., COLUMBUS 10, O.

No. 10

ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1957

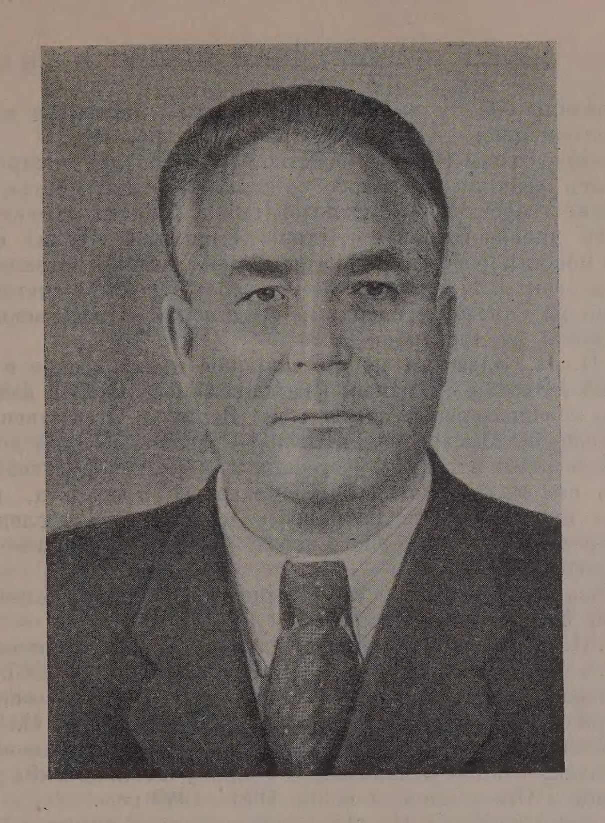
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН* (ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-08895 Подписано к печати 18/X 1957 г. Формат бумаги $70 \times 108^{1}/_{16}$. Бум. л. 4
Печ. л. 10,92 Уч.-изд. л. 12,3 Тираж 3700 экз. Заказ 2008

2-я типография Издательства Академии наук СССР Москва, Шубинский пер., 10



ИВАН НИКОЛАЕВИЧ НАЗАРОВ

(*Некролог*)

Академик Иван Николаевич Назаров родился 12 июня 1906 г. в с. Кошелево Горьковской обл. Окончив сельскую школу в 1917 г. и затем школу второй ступени в с. Арефино, Иван Николаевич работал в качестве сельского учителя. С 1927 по 1931 г. И. Н. Назаров учился в Сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева.

Научная деятельность И. Н. Назарова началась в 1931 г. под руководством акад. А.Е. Фаворского в Ленинградском государственном университете. В 1934 г. И. Н. Назаров защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Металлкетилы жирного и жирно-ароматического ряда».

С 1935 г. развитие научной деятельности И. Н. Назарова происходит в стенах Института органической химии Академии наук СССР, где он защитил докторскую диссертацию на тему: «Исследование в области производных ацетилена. Синтез спиртов винилацетиленового ряда и их превращения». Им были получены, по методу Фаворского, многочисленные спирты винилацетиленового ряда, разнообразные превращения которых открыли новую увлекательную главу в органической химии. На основе винилацетиленовых спиртов в его лаборатории велись широкие исследования в области аллильных, диеновых и полиеновых перегруппировок и работы по механизму реакции гидратации и циклизации дивинилацетиленовых углеводородов, завершившиеся разработкой нового метода синтеза разнообразных циклопентенонов.

Открытие И. Н. Назаровым простых способов получения ранее недоступных дивинилкетонов на основе производных винилацетилена

положило начало новому направлению в химии ацетилена и привело к синтезу многочисленных гетероциклических кетонов.

В последние годы под руководством И. Н. Назарова широким фронтом изучались реакции диенового синтеза. К этим работам относятся интереснейшие теоретические исследования в области структурной направленности диенового синтеза, стереохимии циклических соединений и открытие новой перегруппировки полициклических кетонов с эндометиленовым мостиком. К этому же циклу работ относятся систематические исследования по синтезу стероидных соединений и родственных им веществ, а также изопреноидов.

Работы И. Н. Назарова нашли широкое практическое применение. Так, широко известно применение карбинольного клея в качестве универсального клеящего вещества. В годы Великой Отечественной войны этот клей позволил быстро ремонтировать различные виды военной техники. Исследования в области гетероциклических соединений привели к созданию высокоактивного обезболивающего препарата, промедола, значительно превышающего активность морфина. В последнее время И. Н. Назаровым был предложен новый метод получения мономера для синтетического каучука.

И. Н. Назаровым за период его научной деятельности было опубликовано свыше 300 научных работ.

В 1946 г. И. Н. Назаров был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1953 г.— действительным членом Академии наук СССР.

За выдающиеся научные заслуги в области органической химии И. Н. Назарову дважды присуждались Сталинские премии. И. Н. Назаров был награжден двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Красной Звезды, а также медалями «За оборону Москвы» и «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг.».

За годы своей работы в Институте органической химии и Московском институте тонкой химической технологии им. Ломоносова И. Н. Назаров создал школу химиков-синтетиков. Под его руководством свыше 30 научных работников защитили кандидатские диссертации, а 4 стали докторами химических наук. Ученики И. Н. Назарова развивают его идеи в республиканских академиях наук—в Минске, Вильнюсе, Ереване, Алма-Ате, Восточно-Сибирском филиале АН СССР и других местах нашей страны. И. Н. Назаров был избран членом немецкой Леопольдинской Академии естествоиспытателей и членом-корреспондентом немецкой Академии наук в Берлине.

В лице И. Н. Назарова советская наука потеряла одного из наиболее выдающихся ученых, беззаветно преданного науке, вся деятельность которого была направлена на развитие советской органической химии.

Образ Ивана Николаевича — коммуниста-ученого будет всегда служить нам примером беспредельной любви к науке и своему делу и навсегда останется в наших сердцах.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

В. С. МОЛЧАНОВ и Н. Е. ПРИХИДЬКО

КОРРОЗИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 1. РАЗРУШЕНИЕ КВАРЦА, КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА И НЕКОТОРЫХ АППАРАТУРНЫХ СТЕКОЛ РАСТВОРАМИ ЕДКОГО НАТРА И СОДЫ

Щелочные растворы заметно разрушают природные силикаты и промышленные силикатные материалы, в частности стекла, уступая по разрушительному действию только плавиковой кислоте. При осуществлении разного рода препаративных работ, в ходе точных аналитических определений, при операциях очистки и обезжиривания поверхности стеклянных приборов, важно иметь сведения о податливости того или другого стекла воздействию щелочных растворов. Вопросы щелочеустойчивости принадлежат к мало разработанным сторонам проблемы коррозии силикатных стекол. Не говоря уже о том, что остается необъясненным ряд химических явлений, имеющих место при разрушении стекол щелочами, например «содовые парадоксы» или явление ингибиции коррозии [1], распространены неправильные представления о щелочеустойчивости тех стекол, с которыми физик или химик постоянно практически имеет дело в лаборатории. В частности, многие ошибочно считают термически прочное стекло пирекс также и химически высокостойким. Довольно часто встречается мнение, что наилучшее из существующих для работы с нейтральными и кислыми растворами кварцевое стекло, якобы слабее многих других сопротивляется действию щелочей, и что сложные силикатные стекла разрушаются этими веществами прямо пропорционально содержанию кремнезема. В действительности дело обстоит иначе, как это следует из более новых литературных данных и, в частности, вытекает из опытов, излагаемых ниже. Только в самое последнее время создано семейство силикатных стекол (содержащих цирконий), равных или несколько превосходящих по щелочеустойчивости кварцевое стекло [2]. В большинстве же случаев кварцевое стекло продолжает оставаться материалом высшей химической устойчивости среди силикатных стекол.

В основе разрушающего действия щелочных растворов по отношению к силикатам лежит переход в растворимое состояние кремнезема, что в случае кварцевого стекла можно изображать условно так:

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow SiO_3'' + 2Na^{\cdot} + H_2O.$$

Такое же действие щелочи оказывают и на полимерные кремнекислородные анионы, входящие в состав кристаллических силикатов и стекол, вызывая их деполимеризацию и переход в раствор в виде сравнительно простых ионов. Катионы стекла образуют при этом гидроокиси или силикаты, более простые по составу и оводненные, по сравнению с теми, которые присутствовали в исходном стекле.

Представления о кинетике разрушения стекол щелочными растворами были развиты Бергером и Геффкеном [3], которые считали, что воздействие щелочи на кремнезем начинается с адсорбции на его поверхности NaOH, причем образуется нестойкое соединение. Возникновение этого адсорб-

ционного соединения протекает быстро, требуя не более стотысячной доли секунды. Далее происходит распад его, приводящий к разрыву связей $\equiv\mathrm{Si{-}O{-}Si}\equiv$ и возникновению вместо каждой такой связи — двух связей типа $\equiv\mathrm{Si{-}O{-}Na}$ и $\equiv\mathrm{Si{-}O{-}H}$. Разрыв достаточно большого количества связей $\equiv\mathrm{Si{-}O{-}Si}\equiv$ приводит к полному распаду кристаллической решетки силиката или ее подобия, в случае стекол, что и обусловливает переход разрушаемого силикатного материала в раствор. Распад адсорбционного соединения — процесс медленный, требующий для осуществления, по оценке Бергера и Геффкена, около секунды времени. Скоростью этой стадии определяется скорость процесса разрушения в целом и от нее же зависит специфическое влияние температуры, концентрации и перемешивания раствора на коррозию стекол щелочами.

Вследствие некоторой растворимости продуктов коррозии — гидроокисей и силикатов, приводящей в общем к небольшому абсолютному количеству разрушающегося стекла, конечный результат действия щелочного раствора сводится к полному удалению вещества с поверхности на определенную глубину, без образования остаточного защитного слоя из продуктов разрушения, какой получается при действии кислот или воды [1]. Только при коррозии очень нестойких стекол, разрушающихся на толщину нескольких микрон, наблюдаются отложения корочек гидросиликатов, карбонатов и некоторых других солей, не тормозящих, однако, разрушение стекла из-за своей рыхлости. Поэтому устойчивость стекла к действию щелочей можно точно характеризовать растворенным его количеством. Для определения этой величины раньше применялись весовые методы, основанные на измерении убыли веса испытуемого стекла, бравшегося в виде обрезка трубки, колбы, пластинки или порошка, или на определении веса сухого остатка от выпаривания реактива, после того как последний действовал на стекло. Ничтожная убыль в весе образцов с формованной поверхностью, измеряемая с низкой точностью, явление «отравления» реактива продуктами разрушения, в случае изучения порошков стекла*, огромная поправка на величину сухого остатка самого реактива,— заставляют предпочитать в настоящее время всем указанным способам измерение щелочеустойчивости стекол интерферометрическим методом, примененным для этой цели в 1935 г. сотрудниками Бюро стандартов США [5], а затем в работах других авторов. К настоящему времени отпало единственное затруднение к применению этого метода, имевшее место при его возникновении, — сравнительно малая распространенность интерферометров. Советская наука обогатилась, благодаря трудам школы академика В. П. Линника, рядом интерферометров [6], выпускаемых отечественной промышленностью и доступных для рядовых лабораторий. Сюда относится микроинтерферометр ИЗК-46, интерференционные микроскопы — точный МИИ-1 и упрощенный МИИ-5. Хотя эти приборы рассчитаны, главным образом, на изучение хорошо отражающей поверхности металлов, но их можно без переделки применить и для изучения поверхности стекол. Если к этим приборам добавить двойной микроскоп Линника МИС-11, то создается возможность измерять глубины разрушения стекол в весьма широких пределах: от 0,03 до 60 μ, что с избытком охватывает величины, с которыми приходится иметь дело при исследовании щелочеустойчивости стекол.

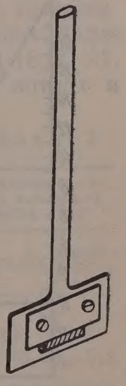
Указанные соображения побудили нас использовать в своей работе

* Это явление, специфическое для разрушения стекол щелочными растворами, описано было Геффкеном [4].

интерференционный микроскоп МИИ-1, а для исследования очень сильно разрушающихся стекол — двойной микроскоп МИС-11 и определить при их помощи степень разрушения щелочами кварца, кварцевого стекла и некоторых лабораторных стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение щелочеустойчивости стекол интерферометрическим методом сводится к измерению толщины растворившегося в щелочном растворе слоя стекла, путем оценки величины искривления интерференционных полос, наблюдаемых при рассмотрении поверхности стекла в интерферометр. Полосы испытывают искривление на границе между разрушенным и неразрушенным участком поверхности стекла. Такую границу мы получали, зажимая отполированные (с точностью до 2—$^1/_2$ полос, стеклянные пластинки размером $20\times20\times10$ *мм* между двумя серебряными пластинками, стягиваемыми такими же винтами (фиг. 1). Между стеклом и серебряными пластинками помещаются прокладки из мягкой резины. Образец зажимается так, чтобы из-под прокладки выглядывал узкий участок поверхности, параллельный краю зажима и равный приблизительно 0,5 *см*^{2}. На этот открытый участок и действует щелочной раствор. Собранный зажим помещался в серебряный стакан, находившийся в ультратермостате, поддерживавшем температуру с точностью до 0,1°. В стакане предварительно нагревалось 950 *мл* соответствующего щелочного раствора. Стержнем, приклепанным к одной из серебряных пластинок зажима, осуществлялось соединение последнего с валом мотора. Таким образом сам зажим служил мешалкой. Мотор вращался со скоростью 200 об/мин. Для предотвращения испарения воды стакан закрывался крышкой из органического стекла, через центральное отверстие которой проходил стержень зажима. По истечении заданного времени зажим извлекали из раствора, промывали в воде и разбирали. Образец стекла протирали чистой тканью и рассматривали в микроскоп МИИ-1 или в двойной микроскоп МИС-11. Применение резиновых прокладок не могло гарантировать возникновения идеально резкой, отвесной границы между разрушенным и неразрушенным участками поверхности. Иногда эта граница получалась пологой, в некоторых случаях на ней наблюдалось образование рва [1]. Это нарушало равномерный ход интерференционных полос и затрудняло измерения. Разрушение удавалось измерять надежно, начиная с 0,08—0,1 μ. Верхний предел измерений на микроскопе МИИ-1 можно довести до 8 μ. Общая воспроизводимость измерений может быть охарактеризована следующими примерами. При определении толщины растворившегося слоя в шести точках границы на одной пластинке стекла получились величины 1,20; 1,25; 1,34; 1,40; 1,20; 1,30 μ или в среднем 1,28 μ с относительной ошибкой в $\pm5,0\%$. Величина средней толщины растворившегося слоя воспроизводится на разных образцах стекла одной варки с точностью $\pm10\%$.



Фиг. 1. Зажим для образцов стекла

С учетом приведенного нижнего предела измерений были подобраны соответствующие температура и концентрация реактива, позволившие получить измеримые величины разрушения кварцевого стекла — пластинок оптического кварца отечественного производства. Из соображений практического удобства продолжительность опыта была выбрана равной 4 *ч*. Температура была взята такой, чтобы при данной продолжительности опыта получить заметные толщины растворенного слоя стекла. В табл. 1 приведены результаты опытов при разных температурах в случае, когда разрушающим агентом был полунормальный раствор едкого натра.

Как можно видеть из табл. 1, в соответствии с литературными данными, на скорость разрушения стекла щелочами очень сильно влияет температура. Увеличение последней на каждые 10° усиливает разрушение приблизительно вдвое. В качестве стандартной температуры испытания были выбраны 90°, что гарантировало получение значительных, надежно измеряемых толщин разрушенных слоев.

Таблица 1

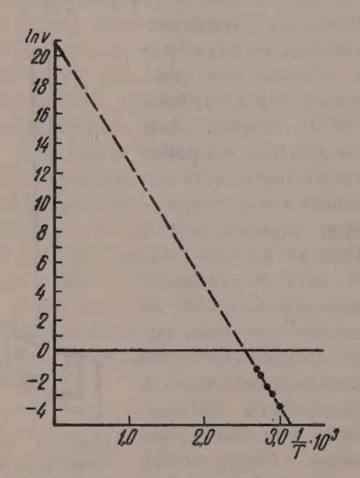
Температура в °C	Толщина растворенного слоя в μ	Скорость разрушения в μ/ч
50	0,03	0,007
60	0,12	0,025
70	0,20	0,050
80	0,40	0,100
90	0,80	0,200
94	0,94	0,235
97	1,10	0,275

Если построить по данным табл. 1 график «логарифм скорости разрушения — обратная величина абсолютной температуры», то получается прямая линия (фиг. 2), наклон которой характеризует энергию активации процесса разрушения кварцевого стекла щелочью Q:

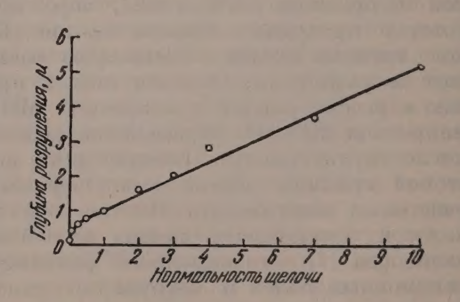
$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{26\cdot 10^3}{3,16} = 8225;$$

$$Q = 2,303\cdot 0,002\cdot 8225 = 37,81 \text{ ккал/мол}.$$

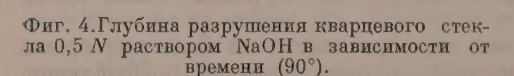
Расчет дает величину, равную 38 *ккал/мол*, значительно более высокую, чем известна из литературы [3] для сложных стекол (~18 *ккал/мол*). Большая энергия активации говорит о большей стойкости кварцевого стекла к действию щелочей. При выбранной продолжительности (4 *ч*) и температуре (90°) опытов было изучено влияние на глубину растворения концент-



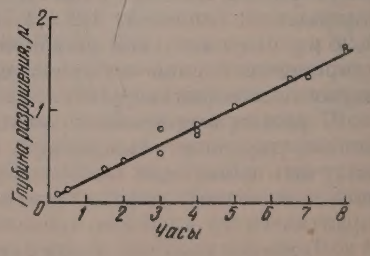
Фиг. 2. Логарифм скорости разрушения кварца в 0,5 N растворе NaOH в зависимости от температуры $\ln v = -\frac{3225}{T} + 21$ (уравнение прямой)



Фиг. 3. Глубина разрушения кварцевого стекла в зависимости от концентрации NaOH (4 *ч*, 90°).



Фиг. 4. Глубина разрушения кварцевого стекла 0,5 N раствором NaOH в зависимости от времени (90°).



рации щелочи в области от 0,01 до 10 N. Данные опытов приведены на фиг. 3; они свидетельствуют о том, что, начиная с 0,5 N раствора, величина разрушения пропорциональна концентрации. Эта простая зависи-

мость позволила взять в качестве стандартного реактива полунормальный раствор едкого натра, удобный и по практическим соображениям.

В выбранных условиях проведения опытов было проверено, сохраняется ли постоянство скорости разрушения. Известно, что постоянство скорости разрушения является характерной чертой разрушения стекол щелочами, отличающей этот процесс от разрушения нейтральными и кислыми растворами, когда на поверхности стекла возникает защитная пленка. Как показывает фиг. 4, условия наших опытов достаточно гарантировали отсутствие отравления и даже при увеличении продолжительности пребывания стекла в щелочи до 8 *ч* пропорциональность толщины растворенного слоя времени — сохранялась.

Разрушение в щелочах кварца и некоторых стекол. В стандартных условиях нами была определена скорость разрушения кристаллического кремнезема (горный хрусталь), оптического кварцевого стекла производства трех заводов и 11 многокомпонентных стекол. Среди последних были общеизвестные стекла Тищенко [7] — «Дружная Горка» № 23 и № 24, применявшиеся в течение полувека для производства лабораторной посуды, безборный заменитель стекла № 23 — так называемый «Дружная Горка № 29», созданный коллективом авторов, возглавлявшимся Евстропьевым и Качаловым [8], стекло Ц-32, содержащее 3,5% двуокиси циркония, применяющееся в последние годы для производства химической посуды заводом «Лаборприбор», и, наконец, стекло — аппаратурный пирекс. Также исследованы были электровакуумные стекла, широко применяющиеся в конструкциях приборов для физических исследований: № 46 (молибденовое), № 17 (нонекс) и боросиликатное стекло Л-100, получившее в последнее время распространение в вакуумном производстве. Далее было оценено разрушение двух богатых цирконием стекол Ц-18, Ц-21, предназначенных для производства водомерных устройств в котлах и

Таблица 2

№ по пор.	Наименование стекла	Глубина разрушения в μ под действием			Устойчивость в обратных величинах скорости в ч/μ		
		NaOH	Na_2CO_3	$NaOH+Na_2CO_3$	NaOH	Na_2CO_3	$NaOH+Na_2CO_3$
1	Кварц кристаллический	0,03	0,03	0,03	133	133	133
2	Кварц плавленый, прозрачный, завода Ломоносова	0,8	0,3	0,7	5	13,3	5,9
3	То же оптического завода	0,5	0,3	0,5	8	13,3	8,0
4	То же фирмы Гереус (Зап. Германия)	0,7	0,4	0,52	5,9	10,0	8,0
5	Аппаратурное ДГ-23	1,6	1,5	1,6	2,5	2,7	2,5
6	» ДГ-24	1,2	1,1	1,1	3,3	3,6	3,6
7	» ДГ-29	1,3	1,4	1,3	3,1	2,9	3,1
8	» Ц-32	0,9	0,7	0,7	4,4	5,0	5,0
9	Пирекс посудный	7,3	5,3	6,1	0,5	0,7	0,6
10	Молибденовое (№ 46)	7,6	3,3	6,5	0,5	1,2	0,6
11	Нонекс (№ 17)	14,9	23,9	11,3	0,3	0,1	0,3
12	Л-100	8,6	9,1	10,5	0,5	0,4	0,4
13	Циркониевое Ц-18	0,2	0,3	0,2	20	13,3	20,0
14	Циркониевое Ц-21	0,1	0,1	0,1	40	40	40
15	Стекло Мак-Иннеса	2,4	3,7	3,8	1,7	1,1	1,1

разработанных коллективом авторов под руководством Ботвинкина [2]. Эти стекла являются уникальными по устойчивости к щелочам и представляло интерес сравнить их поведение с поведением других стекол. Наконец, было измерено разрушение стекла для стеклянного электрода, так называемого стекла Мак-Иннеса [9].

В качестве реактивов были взяты, помимо полунормального раствора едкого натра, такой же раствор соды и смесь равных объемов этих растворов

ров, употребляемая в некоторых странах в качестве стандартного реактива для испытания стекол, эмалей и т. п. В табл. 2 приведены толщины растворенных слоев, полученные за четырехчасовой период, и указаны также обратные величины скоростей разрушения, являющиеся условными наглядными характеристиками химической устойчивости.

Из табл. 2 видно, что устойчивость кристаллического кварца в несколько раз выше, чем устойчивость кварцевого стекла. Это превосходство кристаллического кварца является еще одним доказательством большего запаса внутренней энергии в стеклах вообще, по сравнению с кристаллом того же состава *; его следует рассматривать следствием неравновесной природы стеклообразного состояния, при котором фиксируется возбужденное состояние связей между атомами и их неупорядоченное пространственное расположение.

Кварцевое стекло производства различных заводов обладает практически одинаковой устойчивостью к действию щелочей. Стекла для химической посуды № 23, 24, 29, 32 — практически одинаковы по щелочеустойчивости, хотя стекло Ц-32 имеет некоторое превосходство над другими, что зависит от присутствия в его составе циркония — могущественного фактора для повышения щелочеустойчивости. Это особенно наглядно следует из данных для стекол Ц-18 и Ц-21, которые разрушаются значительно медленнее, чем кварцевое стекло. Нам неизвестно других примеров, когда устойчивость сложного силикатного стекла была бы выше устойчивости плавленого кварца.

Группа стекол, богатых бором (пирекс и электровакуумные), значительно уступает по устойчивости к щелочам всем остальным. Поэтому, например, пирекс не должен идти на изготовление аппаратуры, предназначенной для тонких экспериментов с водными растворами, при которых нежелательны загрязнения продуктами разрушения стекла.

Стекло для стеклянного электрода занимает промежуточное положение, но относится отнюдь не к самым плохим, что весьма интересно, если вспомнить, что в его состав входит 22% окиси натрия. По-видимому, при разработке этого стекла удалось практически найти очень удачное соотношение между составными частями и получить стекло с нужными электрическими характеристиками и еще достаточной химической устойчивостью.

Если сравнить действие различных реактивов, то оказывается, что только в случае стекол № 17 и Л-100 замечается более сильное действие раствора соды или смешанного раствора по сравнению с действием едкого натра (так называемый «содовый парадокс» [1]). На остальных стеклах это явление не наблюдается. Вопрос о содовом парадоксе, равно как и зависимость щелочеустойчивости от состава стекол, будет подробно рассмотрен нами в следующих сообщениях.

ВЫВОДЫ

1. Подобраны условия, позволяющие определять глубины разрушения силикатных стекол щелочными растворами при помощи интерференционного микроскопа МИИ-1 (точность измерений не ниже $\pm 10\%$ измеряемой величины).

2. На примере кварцевого стекла установлена пропорциональность глубины разрушения времени воздействия и концентрации щелочного раствора. С увеличением температуры глубина разрушения увеличивается по степенному закону (приблизительно в два раза на каждые 10° увеличения температуры).

* Большую устойчивость вещества в кристаллическом состоянии по сравнению со стеклом того же состава доказывают наши опыты с минералом жадеитом. Толщина растворенного слоя минерала в стандартных условиях менее 0,03 μ, в то время как синтетическое жадеитовое стекло растворилось в 0,5 N NaOH на глубину 2,01 μ.

3. В выбранных условиях определена устойчивость к действию щелочей 15 важнейших технических стекол. Наиболее устойчивыми оказались кварцевое и богатые цирконием стекла. Кристаллический кварц более чем в 10 раз устойчивее, чем кварцевое стекло.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
30.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Молчанов и О. С. Молчанова, Сб. «Труды ГОИ» 24, вып. 145, 1956.
2. О. К. Ботвинкин и Б. В. Тарасов, Стекло и керамика, № 7, 18, 1954.
3. E. Berger, W. Geffcken, Clastechn. Ber. 16, 296 (1938).
4. W. Geffcken, P. Prausnitz, Osterreichische Chem. Z., № 19, 426 (1937).
5. J. Frankl, Inst. 220, 498 (1935).
6. А. А. Маталин, Шероховатость поверхности, Машгиз, 1949.
7. В. Е. Тищенко, ЖПХ 2, 3 (1929).
8. Н. Н. Качалов, К. С. Евстропьев, С. К. Дуброво, В. М. Липкин и К. П. Борисов, Стекло и керамика, № 7, 20 (1954).
9. В. А. Пчелин, Измерение активности водородных ионов, Гизлегпром, М., 1955, стр. 55.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

С. М. САМОЙЛОВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ WS_2-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА WS_2, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЕМ СУЛЬФОВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ

Сульфид вольфрама успешно применяется в течение последней четверти века как промышленный катализатор деструктивной гидрогенизации тяжелых углеводородов. В ряде работ и патентов подробно описаны условия гидрогенизации сложных смесей и индивидуальных соединений, а также состав и свойства получаемых продуктов. К сожалению, до настоящего времени опубликовано очень мало работ, посвященных подробному исследованию самих WS_2-катализаторов и, в частности, определению величины их поверхности и пористой структуры.

Из литературы известно, что каталитически активная форма WS_2 получается при разложении сульфовольфрамата аммония $(NH_4)_2WS_4$. В настоящее время принято [1, 2] для получения катализаторов проводить это разложение в токе водорода при температуре 400°; происходящая реакция выражается уравнением

$$(NH_4)_2WS_4 + H_2 = WS_2 + (NH_4)_2S + H_2S \quad (1)$$

лишь приближенно, поскольку образующийся сульфид вольфрама обычно содержит избыточную серу. Удельная поверхность катализатора WS_2, полученного по реакции (1), была определена Пиром [2] по адсорбции Ar и Фрицем [3] — по адсорбции CO_2 и SF_6 и по их данным оказалась равной 20 $м^2/г$; объем пор отдельной таблетки катализатора составляет, по Пиру [2], 50%. Адсорбция CO_2 проводилась [3] при —78°, и удельная поверхность рассчитывалась по уравнению БЭТ. Условия измерений адсорбции Ar и SF_6 и метод расчета удельной поверхности в этих случаях не указаны. Кроме того, оба автора не описывают примененные ими методы предварительной обработки катализатора и обезгаживания его поверхности перед измерением адсорбции. Необходимо отметить, что изотермы адсорбции не приводятся, поэтому эти данные можно считать только ориентировочными. Калечиц, Павлова и Самойлов [4] изучали адсорбцию азота при температуре жидкого азота на катализаторе WS_2, бывшем в употреблении, и нашли, что катализатор, потерявший активность, имеет приблизительно вдвое меньшие удельную поверхность и объем пор, чем сохранивший активность.

Данными, приведенными выше, и некоторыми рентгенографическими, насколько нам известно, исчерпываются сведения о физической структуре WS_2-катализаторов гидрогенизации. Оценивая эти данные, следует отметить, что представляется весьма сомнительным, чтобы все WS_2-катализаторы имели одинаковую поверхность вне зависимости от условий проведения реакции (1) или дальнейшей их обработки. Далее, несомненным пробелом в этих сведениях является отсутствие данных, характеризующих изменение величины поверхности WS_2-катализаторов при термической обработке, и более подробных данных об их пористой структуре. Эти данные тем более интересны, что катализатор, полученный по реакции (1),

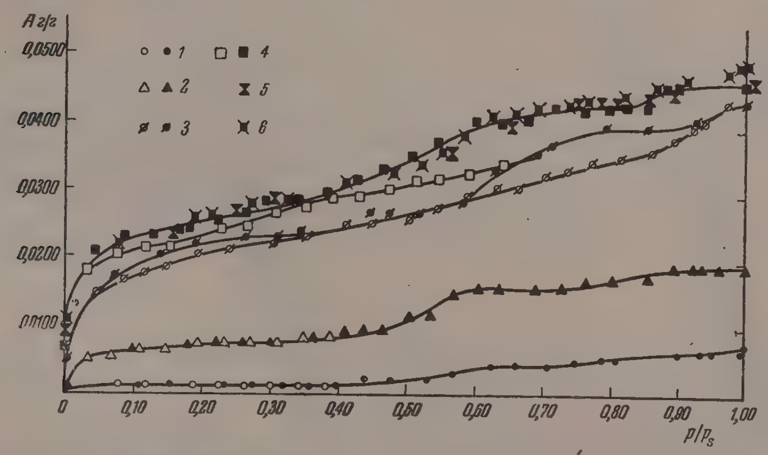
обычно содержит избыточную серу и состав его молекулы соответствует W : S = 1 : 2,2—2,3. Напомним, что совершенно аналогичное явление наблюдается и в другом случае: избыток серы содержится также в катализаторе MoS_2 [5], который по своей кристаллической структуре изоморфен, а по каталитическим свойствам подобен WS_2.

Какое значение имеет избыток серы для каталитической активности WS_2 и MoS_2, до настоящего времени не выяснено, как не выяснено и изменение поверхности и пористости при различных величинах отступления от стехиометрического состава, т. е. от состава $WS_{2,00}$. Известно лишь, что при нагревании MoS_2 до 800—1000°, т. е. до температур, значительно превышающих температуру гидрогенизации на этих катализаторах, избыток серы уменьшается [5, 6]; при этом происходит увеличение размеров кристаллов (что отмечалось как для WS_2, так и для MoS_2) [2, 6, 7] и потеря каталитической активности [6, 8]. Кингман [6] считает, что вследствие укрупнения кристаллов при нагревании активного MoS_2-катализатора его удельная поверхность уменьшается.

Для выяснения ряда неясных вопросов, отмеченных нами выше, мы предприняли подробное исследование структуры WS_2-катализаторов и ее влияния на каталитическую активность. В настоящей работе описываются результаты изучения изменений адсорбционных свойств и химического состава, происходящих при различной термической обработке WS_2-катализатора, полученного по реакции (1) и имевшего состав $WS_{2,30}$. Образцы катализатора нагревались до различных температур, вплоть до 1000°, после чего исследовался их химический состав и адсорбция азота при температуре жидкого азота. Для некоторых из исследованных образцов имелась также характеристика каталитической активности по гидрированию бензола.

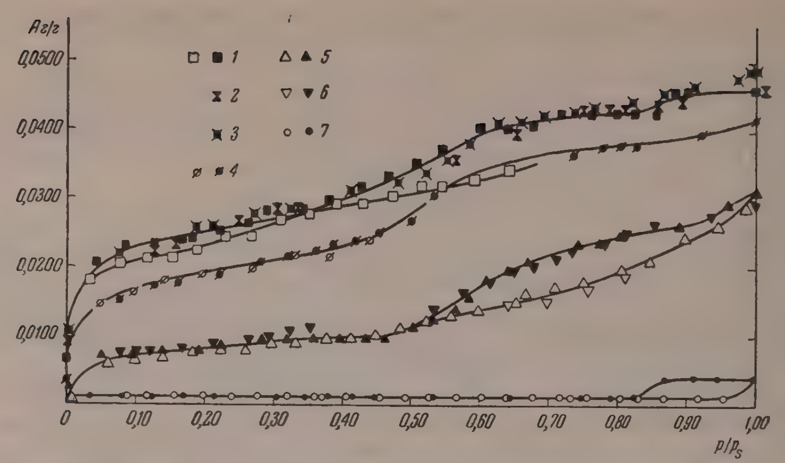
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

За исключением образца 1_{300} (здесь и ниже численный индекс при номере образца указывает на температуру его обработки) все остальные исследованные образцы были приготовлены из отдельных порций одного и того же активного WS_2-катализатора, обозначенного № 3, путем термической



Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров азота при температуре жидкого азота на WS_2-катализаторах: *1*—3_{20}; *2*—3_{200}; *3*—1_{300}; *4*—3_{400}; *5*—3_{400} (параллельный опыт с другой навеской); *6*—3_{400} (параллельный опыт, проведенный после окончания адсорбции на образце 3_{20} и после нагревания его до 400° в вакууме); (черные точки —десорбция)

обработки в различных условиях. Образец 1_{300} также был получен по реакции (1), но разложением другой порции сульфовольфрамата аммония.

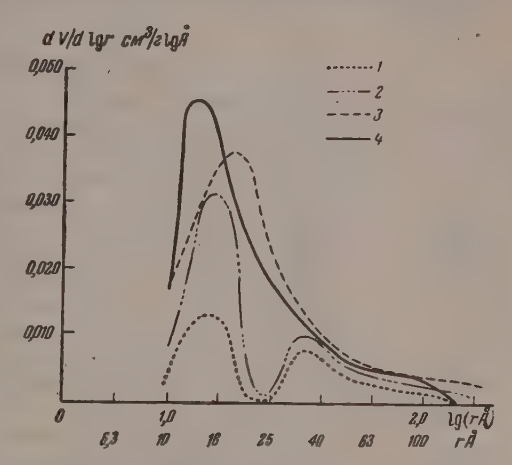


Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров азота при температуре жидкого азота на WS_2-катализаторах: *1*—$З_{400}$; *2*—$З_{400}$ (параллельный опыт с другой навеской); *3*—$З_{400}$ (параллельный опыт, проведенный после окончания адсорбции на образце $З_{20}$ и после нагревания его до 400° в вакууме); *4* — 6; *5*—7; *6*—7(параллельный опыт с другой навеской); *7*—8; (черные точки— десорбция)

Фиг. 3. Применение уравнения БЭТ к изотермам адсорбции, изображенным на фиг. 1 (масштабы для различных образцов указаны на оси ординат): *1*—$З_{20}$; *2*—$З_{200}$; *3*—1_{300}; *4*—$З_{400}$

Фиг. 4. Применение уравнения БЭТ к изотермам адсорбции, изображенным на фиг. 2 (масштабы для различных образцов указаны на оси ординат): *1*—$З_{400}$; *2*—6; *3*—7; *4*—8

Одна серия образцов — $З_{20}$, $З_{200}$, $З_{400}$ и 1_{300} — была получена нагреванием в высоком вакууме, как это будет описано ниже. Вторую серию представляют порции катализатора № 3, нагретые до более высоких температур — 600, 750 и 1000° в атмосфере газа; они обозначены соответственно № 6, 7, 8 и были приготовлены с целью выяснения влияния кратковременных перегревов на катализатор, поскольку этот вопрос представляет практический интерес. Так как водород восстанавливает WS_2 уже при 800° [9] и с повышением температуры до 1000° скорость восстановления увеличивается [10], приготовление образцов производилось в атмосфере азота. Данные по их каталитической активности взяты из работы Павловой [8] по гидрированию бензола при 400° и начальном давлении водорода 140 *атм.*



Фиг. 5. Распределение объема пор WS_2-катализаторов по эффективным радиусам, рассчитанное по изотермам десорбции паров азота, изображенным на фиг. 1: *1*—$З_{20}$; *2*—$З_{200}$; *3*—1_{300}; *4*—$З_{400}$

Адсорбция азота измерялась весовым методом на установке обычного типа. Манометр Мак-Леода имел постоянную $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ *мм*$^{-1}$. Отсчеты катетометром проводились с точностью до 0,005 *мм*, а по U-образному ртутному манометру — с точностью до 1 *мм*. Кварцевая пружина имела постоянную 0,0254 *г/мм*. Азот содержал до 0,1% примесей; он проходил через очистительную систему, в которой CO_2 и пары воды поглощались аскаритом, $CaCl_2$ и P_2O_5.

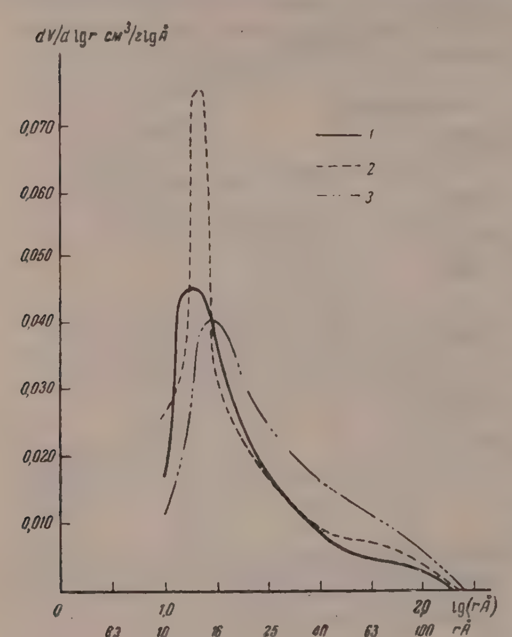
Навеска измельченного катализатора ~0,3 *г* откачивалась до давления 10^{-5} *мм* рт. ст., после чего нагревалась (а в случае образца $З_{20}$ — находилась при 20°) в вакууме до температуры 200° (обр. $З_{200}$), 300° (обр. 1_{300}) 400° (обр. $З_{400}$) со скоростью 200 град./*ч*. При заданной температуре навеска катализатора откачивалась до достижения постоянного веса, не изменявшегося в течение 4 *ч*. Затем гильза охлаждалась жидким азотом, и в установку впускался азот до давления насыщения. В состоянии насыщения навеска выдерживалась 1 *ч*, что контролировалось постоянством веса. После этого азот откачивался и проводилось повторное насыщение катализатора азотом. После того как вес катализатора в состоянии насыщения

Таблица 1

Химический состав WS_2-катализаторов

№ образца	Характеристика	Содержание в %				Молярный состав	
		W	S	C	H	W	S
3	Исходный	64,02	25,65	0,44	0,69	1	2,30
$З_{400}$	Нагрет до 400° в вакууме	72,28	25,28	0,33	0,00	1	2,006
6	Нагрет до 600° в азоте	69,91	26,19	0,00	0,00	1	2,16
7	Нагрет до 750° в азоте	72,36	25,98	0,22	0,10	1	2,08
8	Нагрет до 1000° в азоте	71,22	25,62	0,00	0,00	1	2,05

дважды воспроизводился, измерялась изотерма десорбции. Перед измерением изотермы адсорбции катализатор снова нагревался в высоком вакууме до постоянного веса, не менявшегося в течение 1 *ч*. Для образцов $З_{20}$, $З_{200}$, $З_{400}$ и № 6 изотерма адсорбции была измерена до давления $\frac{p}{p_s}$ 0,4—0,6.



Фиг. 6. Распределение объема пор WS_2-катализаторов по эффективным радиусам, рассчитанное по изотермам десорбции паров азота, изображенным на фиг. 2: *1*—$З_{400}$; *2*—6; *3*—7

Воспроизводимость результатов была проверена несколькими способами. Так, после окончания измерений адсорбции на образце $З_{20}$ он был прогрет в вакууме до 400°, как указано выше, и на нем вновь была измерена десорбционная ветвь изотермы, полностью совпавшая с изотермой для образца $З_{400}$. Далее на некоторых навесках проводилось по два измерения адсорбции и десорбции, а для катализаторов $З_{400}$ и № 7 было исследовано по две навески. Все опыты показали хорошую воспроизводимость результатов (фиг. 1, 2).

Объем пор рассчитывался по точке насыщения; удельная поверхность по уравнению БЭТ (фиг. 3,4). Площадь, занимаемая одной молекулой азота, принималась равной 16,2 Å². Распределение объема пор по радиусам рассчитывалось по изотермам десорбции по уравнению Кельвина без учета толщины адсорбционной пленки (фиг. 5, 6).

Таблица 2

Объем пор и удельная поверхность WS_2-катализаторов, рассчитанные по адсорбции азота при температуре жидкого азота

№ образца	Характеристика	Общий объем пор в см³/г	Объем пор с $r_{эфф.} >$ 10 Å в см³/г	Уд. поверхность в м²/г	Степень * превращения бензола в %
$З_{20}$	Исходный	0,0088	0,0075	3	
$З_{200}$	Нагрет до 200° в вакууме	0,0229	0,0116	19	
1_{300}	Нагрет до 300° в вакууме	0,0544	0,0231	59	
$З_{400}$	Нагрет до 400° в вакууме	0,0568	0,0199	66	90,8
6	Нагрет до 600° в азоте	0,0510	0,0222	54	84,4
7	Нагрет до 750° в азоте	0,0364	0,0239	23	51,2
8	Нагрет до 1000° в азоте	0,0030	0,0017	3	14,0

* Данные взяты из работы Павловой [8].

При приготовлении образцов № 6, 7, 8 нагревание в токе азота проводилось со скоростью ~250 град./*ч*; при максимальной температуре образцы № 6, 7, 8 выдерживались 3—5 *мин*, после чего охлаждались со скоростью

~150 град./ч. Перед измерениями образцов поверхность очищалась нагреванием при 4С ° в высоком вакууме и повторным насыщением азотом, как указано выше. Анализ образцов на содержание W, S, C, H (табл. 1) проводился в аналитической лаборатории ИОХ. Образцы № 6, 7, 8 были проанализированы после термической обработки в токе азота, но до их обезгаживания в вакууме для последующих измерений. Результаты измерения величины удельной поверхности и объема пор приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как показывают данные табл. 1, состав исследованных катализаторов в сильной степени зависит от условий их термической обработки и меняется от состава $WS_{2,30}$ до $WS_{2,006}$. Таким образом проведенными опытами установлено, что как нагревание в вакууме, так и нагревание в токе азота приводит к уменьшению содержания избыточной серы и приближению к составу $WS_{2,000}$: практически полное удаление нестехиометрической серы достигается при нагревании в вакууме при 400°. Мы наблюдали выделение серы и осаждение ее на стенках аппаратуры уже при 180—200° в вакууме. Что касается термической обработки в токе азота, то уже при нагревании до 600° с указанной выше скоростью удаляется половина нестехиометрической серы (кат. № 6), а при нагревании до более высоких температур (кат. № 7 и 8) ее содержание последовательно уменьшается. Опыты по термической обработке в струе газа показали, что избыточная, нестехиометрическая сера связана в WS_2-катализаторе непрочно и что даже кратковременные местные его перегревы, при наличии в нем избыточной серы, легко могут приводить к измерению его состава.

Не рассматривая в этой статье неоднократно обсуждавшийся в литературе [2, 5, 6, 11, 12], но не получивший до настоящего времени окончательного решения, вопрос о форме, в которой находится избыточная сера в катализаторе, мы отмечаем, что избыточная сера связана непрочно и легко выделяется при термической обработке катализатора, особенно — при нагревании его в вакууме. Разложение соединения WS_2 в этих условиях не происходит, как это показывают результаты анализа образцов 3_{400} и № 8, а также анализ WS_2 после нагрева до 1100° в вакууме [13].

Выделение серы из катализатора изменяет его структуру. Это видно прежде всего по изменению величины удельной поверхности и общего объема пор при различных условиях термической обработки; эти данные приведены в табл. 2; они ясно показывают, что данная в работах [2 и 3] характеристика величины поверхности WS_2-катализатора относится лишь к частному случаю и что величина поверхности может меняться в широких пределах. Далее, данные табл. 1 и 2 довольно однозначно указывают на параллелизм в изменении величины удельной поверхности и объема пор с уменьшением содержания избыточной серы в тех случаях, когда это не осложняется процессами спекания. Следует подчеркнуть, что данные, полученные с катализатором 1_{300}, хорошо согласуются с данными для катализаторов 3_{20}, 3_{200} и 3_{400} и укладываются в общий ход изменений, наблюдаемых для этой серии. Создается впечатление, что образование и развитие пористой структуры является следствием удаления нестехиометрической серы. Для более подробного рассмотрения полученных данных, следующего ниже, необходимо учитывать распределение объема пор по эффективным радиусам.

Исходный катализатор 3_{20} обладает незначительной адсорбционной способностью и малым объемом пор 0,0088 *см³/г* (фиг. 1; табл. 2). По методу БЭТ можно оценить его поверхность в 3 *м²/г*. В катализаторе 3_{20} имеются соединения, содержащие водород (0,69% H; табл. 1), которые удаляются при нагреве. О природе этих соединений высказаны только предположения [2]. В катализаторе 3_{20} преобладают поры с эффективным радиусом ~15 и ~35 Å. При нагревании в вакууме до 200° объем этих пор увеличивается.

Интересно отметить, что увеличение объема пор происходит, главным образом, за счет тонких пор с радиусом 15 Å. Катализатор $З_{200}$ имеет соответственно удельную поверхность, несколько большую чем $З_{20}$. При дальнейшем нагреве катализатора в вакууме до 300 и 400° появляются поры с эффективным радиусом 20—30 Å, продолжает увеличиваться объем тонких пор с эффективным радиусом 15 Å и появляются ультратонкие поры с эффективным радиусом <10 Å, для которых уравнение Кельвина уже не применимо и которые поэтому на фиг. 5 не показаны.

О существовании таких ультратонких пор в катализаторе $З_{400}$ можно судить на основании следующих соображений. Изотермы адсорбции катализаторов $З_{200}$, 1_{300}, $З_{400}$ хорошо подчиняются уравнению БЭТ (фиг. 3), и поэтому удельная поверхность их может быть вычислена с достаточной точностью. При переходе от катализатора $З_{200}$ к катализатору $З_{400}$ удельная поверхность увеличивается в 3,5 раза, а объем пор с эффективным радиусом, превышающим 10 Å, увеличивается только в 1,7 раза *. Следовательно, с повышением температуры нагрева появляются поры меньшего радиуса и в результате катализатор, прогретый в вакууме при 400°, представляет собой тонкопористый адсорбент с общим объемом пор 0,0568 *см*^{3}/*г* и удельной поверхностью 66 *м*^{2}/*г*.

После кратковременного нагревания катализатора в токе азота до высоких температур и последующего нагрева в вакууме до 400° адсорбция азота проходит значительно слабее, чем на образце $З_{400}$(фиг. 2). По сравнению с образцом $З_{400}$ удельная поверхность образца № 6 уменьшается в 1,2 раза, объем пор с эффективным радиусом, превышающим 10 Å, увеличивается в 1,1 раза (см. фиг. 2, табл. 2). Очевидно, в этом случае происходит упорядочение кристаллической структуры, связанное с выделением избыточной серы и увеличением размеров элементарных кристаллов. Как результат этого процесса, после прогрева в вакууме при 400° у катализатора № 6 объем ультратонких пор с эффективным радиусом <10 Å значительно уменьшается. Напротив, несколько увеличивается объем пор с эффективным радиусом $\sim$15 Å и объем наиболее крупных пор с эффективным радиусом, превышающим 50 Å (фиг. 6), появляющихся, вероятно, в результате увеличения размеров элементарных кристаллов.

В еще большей степени этот процесс проявляется при нагревании катализатора в токе азота до 750°. Объем пор с эффективным радиусом <15Å значительно уменьшается, и, наоборот, объем более крупных пор увеличивается. Особенно заметно увеличение объема пор с эффективным радиусом, превышающим 30 Å. В результате по сравнению с катализатором $З_{400}$ удельная поверхность уменьшается в 2,9 раза, общий объем пор в 1,6 раза. Наконец, при нагреве в токе азота до 1000° происходит настолько значительное укрупнение элементарных кристаллов, что катализатор почти полностью теряет свои адсорбционные свойства. Предлагаемое нами объяснение находится в хорошем согласии с имеющимися в литературе и сделанными нами рентгенографическими наблюдениями увеличения размеров кристаллов в WS_2-катализаторе при его прокаливании. Кратковременный нагрев в токе газа выше 600° приводит к значительному уменьшению активности WS_2-катализатора, нагрев до 1000° почти полностью его дезактивирует. Табл. 2 показывает, что уменьшение степени превращения бензола происходит параллельно с уменьшением удельной поверхности и общего объема пор WS_2-катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что как при нагревании в вакууме, так и при нагревании в газе при атмосферном давлении нестехиометрическая сера удаляется из катализатора с составом исходного образца $WS_{2,30}$ в большей или меньшей степени в зависимости от условий нагревания.

* Объем пор можно легко вычислить по характеристической кривой $v=f(\lg r)$.

2. Установлено, что величина удельной поверхности WS_2-катализатора меняется в широких пределах в зависимости от условий термической обработки; в проведенных опытах в 22 раза (от 3 до 66 *м²/г*).

3. Показан параллелизм между уменьшением содержания нестехиометрической серы при термической обработке и ростом удельной поверхности и объема пор, т. е. что образование пористой структуры WS_2-катализатора связано с удалением нестехиометрической серы. Уменьшение удельной поверхности в результате рекристаллизации становится значительным при температурах выше 600°.

4. По низкотемпературным изотермам адсорбции азота изучен характер распределения пор, и полученные результаты рассмотрены в связи с изменением химического состава WS_2-катализаторов при термической обработке.

5. Для ряда исследованных образцов структурные данные сопоставлены с каталитической активностью; наблюдается параллельный ход изменений степени превращения бензола (400°, 140 *атм* нач. давл) и величины удельной поверхности.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Татарский, К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, Нефтяное хозяйство 24, № 2, 52 (1946).
2. M. Pier, Z. Elektrochem. 53, 291 (1949).
3. H. Friz, Z. Elektrochem. 54, 538 (1950).
4. И. В. Калечиц, К. А. Павлова и С. М. Самойлов, Тр. ВСФАН, вып. 4, 123, 1956.
5. J. Mering, A. Levialdi, C. r. 213, 798 (1941).
6. F. E. T. Kingman, Trans. Faraday Soc. 33, 784 (1937).
7. H. Arnfelt, Ark. Matemat. Astron. Fysik, Abt. B. 23, 2, 23/6 (1932).
8. К. А. Павлова, Кандид. диссертация, ИОХ, 1955.
9. E. Defacqz, Ann. Chim. Phys. [7], 22, 264 (1901).
10. N. Parravano, G. Malquori, R. Atti, Accad. Lincei [Roma] Rend. [6], 7, 189—192 (1928).
11. W. Biltz, A. Köcher, Z. anorg. Chem. 248, 172 (1941).
12. O. Glemser, H. Sauer, P. König Z. anorg. Chem. 257, 241 (1948).
13. M. Picon, C. r. 189, 96 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

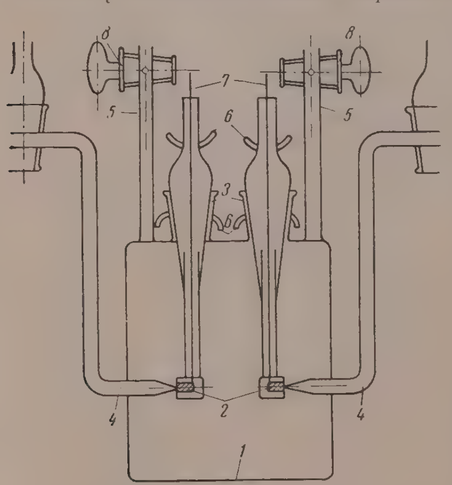
В. В. ГЕРАСИМОВ и И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Знание скорости коррозии металлов при повышенных температурах необходимо при конструировании установок, аппаратов, машин и приборов в химической, пищевой и других отраслях промышленности, где металлы подвергаются действию коррозионных агентов, как правило, в широком диапазоне температур в различных водоподогревательных и холодильных устройствах, в паровых котлах, паровых машинах, турбинах и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовалось влияние температуры на коррозионное и электрохимическое поведение железа, меди, цинка, никеля, свинца и магния в растворах 1,0 *N* NaCl; 1,0 *N* NaCl + 0,1 *N* HCl; 1,0 *N* NaCl + 0,1 *N* NaOH; 1,0 *N* NaCl + 0,1 *N* $KMnO_4$ при температурах 0, 20, 50, 80 и 95°. Скорость коррозии определялась весовым методом. Исследования проводились в сосудах с обратными холодильниками, для предотвращения изменения состава раствора во время испытаний. При определении скорости коррозии металлов в «закрытой системе», когда кислород не удалялся из сосуда для испытаний, образец помещался в стеклянную пробирку диаметром 15 *мм*, длиной 250 *мм*, заполненную наполовину раствором. После запаивания верхнего конца пробирка для ускорения нагрева помещалась на 10 *мин* в воду, нагретую до 95—98°, и затем переносилась в термостат с заданной температурой. Электрохимические исследования в «закрытой системе» проводились в приборе, схема которого представлена на фиг. 1.

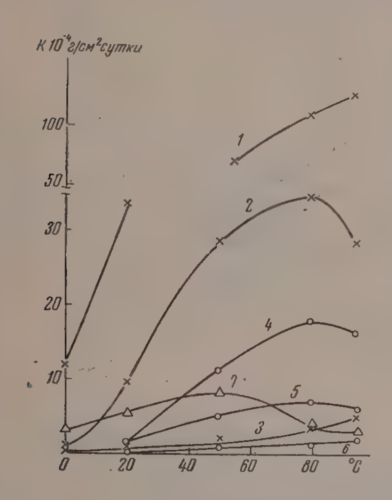


Фиг. 1. Схема прибора для исследования кинетики электродных процессов в «закрытой системе»: *1* — сосуд; *2* — образцы; *3* — шлифы; *4* — электролитические ключи; *5* — трубки для заполнения прибора; *6* — отростки для закрепления образцов; *7* — токоотводящие проводники; *8* — краны

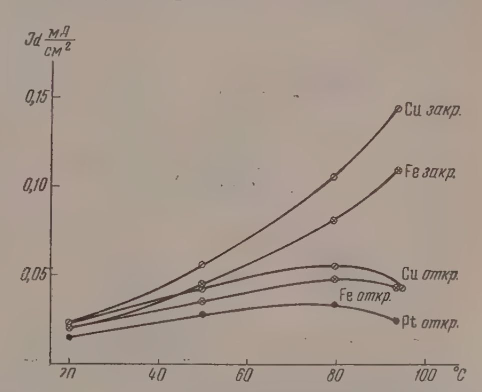
Рассмотрим, как изменяется с увеличением температуры скорость коррозии металлов, у которых контролирующим фактором является скорость транспорта кислорода. К этому случаю относится коррозия железа, свинца, цинка и частично меди (при температурах свыше 50—60°) в нейтральной среде, свинца и цинка — в щелочной среде [1—3]. Скорость диффузии кислорода увеличивается с ростом температуры. Однако вследствие уменьшения растворимости кислорода с ростом температуры кривая, выражающая зависимость скорости коррозии перечисленных металлов от

температуры, проходит через максимум (фиг. 2 и таблица). Аналогичным же образом меняется в зависимости от температуры и величина предельного диффузионного тока (фиг. 3). Естественно ожидать, что в «закрытой системе» как величина предельного диффузионного тока, так и скорость коррозионных процессов, протекающих с диффузионным контролем, будут непрерывно расти с увеличением температуры.

Из фиг. 3 следует, что при неизменном содержании кислорода в системе величина предельного диффузионного тока в растворе 1,0 N NaCl на железе



Фиг. 2. Влияние температуры на скорость коррозии металлов: *1*—Mg в 1,0 N $NaCl+0,1N$ NaOH; *2*—Pb в 1,0 N NaCl+0,1 N NaOH; *3*—Fe в 1,0 N NaCl+0,1 N NaOH: *4*—Pb в 1,0 N NaCl; *5*—Fe в 1,0 N NaCl; *6*—Ni в 1,0 N NaCl; *7*—Cu в 1,0 N NaCl+0,1 N $KMnO_4$



Фиг. 3. Влияние температуры на величину предельного диффузионного тока в растворе 1,0 N NaCl: на меди в «закрытой системе»; на железе в «закрытой системе»; на меди в «открытой системе»; на железе в «открытой системе» и на платине в «открытой системе»

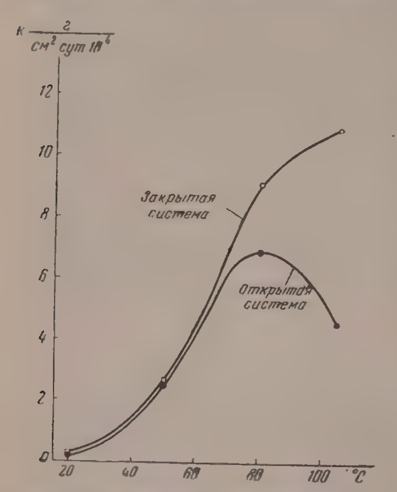
и меди непрерывно растет с увеличением температуры. В этих условиях зависимость скорости коррозии меди от роста температуры не проходит через максимум (фиг.4). Аналогичное наблюдение в случае коррозии железа было сделано Спеллером [4].

В нейтральной среде скорость коррозии никеля, а следовательно, и скорость восстановления кислорода, при всех температурах очень мала (фиг. 2). Вследствие этого скорость транспорта кислорода к поверхности металла не является контролирующим фактором; последним является скорость реакции ионизации кислорода. Исследование кинетики катодного процесса восстановления кислорода на платине в растворе 1,0 N NaCl показало, что с ростом температуры перенапряжение реакции ионизации кислорода уменьшается (фиг. 5) в среднем на 2,8 mV на 1°. Последнее обстоятельство приводит к увеличению скорости ионизации кислорода, что, в свою очередь, обусловливает непрерывный рост скорости коррозии никеля с ростом температуры (фиг. 2).

Исследование кинетики электродных процессов показало, что в щелочной среде медь и железо значительно поляризуются, как катодно, так и анодно, что позволяет утверждать, что в данном случае коррозионный процесс протекает со смешанным контролем. С ростом температуры скорость и катодного и анодного процессов увеличивается. Эти данные согласуются с исследованием ряда авторов [1, 3, 5, 6].

Скорость коррозии меди и железа в щелочной среде меньше, чем в нейтральной (фиг. 2), где контролирующим фактором является скорость диффузии кислорода. Это обстоятельство дает основание предположить, что

в данном случае величина коррозии не определяется диффузией кислорода и катодный процесс определяется скоростью реакции ионизации кислорода. Увеличение с ростом температуры и скорости ионизации кислорода и скорости анодной реакции растворения металла обусловливает непрерывный рост скорости коррозии меди и железа в растворе 1,0 N NaCl +



Фиг. 4. Зависимость скорости коррозии меди от температуры в растворе 1,0 N NaCl в «закрытой системе», и «открытой системе»

Фиг. 5. Зависимость от температуры перенапряжения реакции ионизации кислорода на платине в растворе 1,0 N NaCl

+0,1 N NaOH. В кислой среде при коррозии всех исследованных металлов наряду с кислородной деполяризацией имеет место и водородная деполяризация. Иофа и Микулин [7] показали, что перенапряжение водорода с ростом температуры уменьшается и скорость разряда ионов водорода растет.

Фрумкин с сотрудниками [8] показал, что если при коррозии металла замедленной стадией является скорость разряда ионов водорода, величины тока саморастворения (i_c) выразятся следующим образом:

$$i_c = K\,[\mathrm{H}^+]^{\frac{\beta}{\alpha+\beta}}\, e^{-\frac{W_\nu}{RT}}.$$

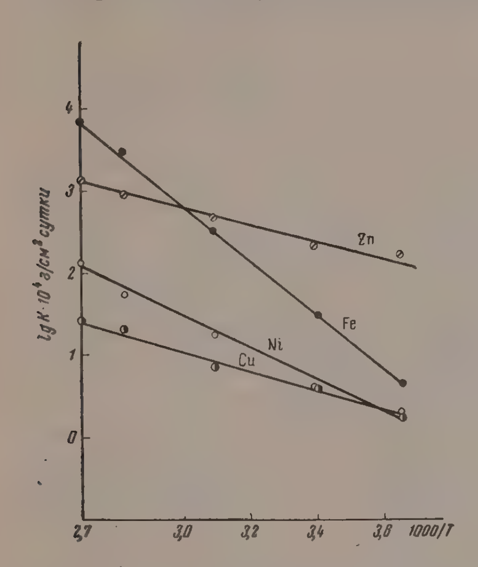
Отсюда следует, что логарифм скорости коррозии является линейной функцией $\frac{1}{T}$

$$\lg i_c = A - \frac{B}{T},$$

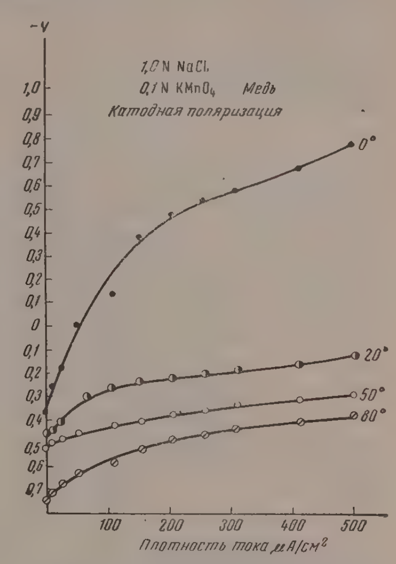
где A и B — постоянные. Из фиг. 6 следует, что при коррозии железа, меди, никеля и цинка в кислой среде имеет место указанная зависимость.

Как показали эксперименты, магний во всех средах корродирует с выделением водорода. По этой же причине скорость его коррозии непрерывно растет с ростом температуры (фиг. 2). Ряд авторов [9, 10] показал, что скорость коррозии магния в кислой среде зависит от интенсивности размешивания электролита. Поэтому можно предположить, что вследствие значительной скорости коррозии магния в кислой среде контролирующим фактором становится скорость транспорта ионов водорода к поверхности магния. Ориентировочный подсчет величины предельного диффузионного тока по H^+ для раствора 1,0 N NaCl + 0,1 N HCl дает значение Id = 10 mA/$см^2$. Коэффициент диффузии $H^+ 10^{-4}$ $см^2/сек$, толщина

диффузионного слоя $\delta = 0{,}075$ *см* принимались по [11]. Плотность коррозионного тока, рассчитанная из коррозионных потерь, равна 7,5 mA/*см*². Полученные данные говорят в пользу диффузионного контроля. Увеличение с ростом температуры скорости диффузии ионов водорода и приводит к возрастанию скорости коррозии магния.

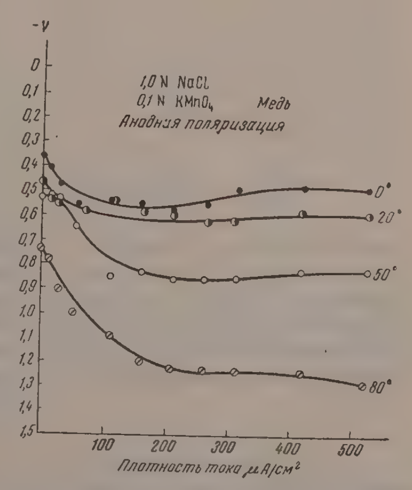


Фиг. 6. Влияние температуры на скорость коррозии металлов в 1,0 N NaCl+0,1 N HCl



Фиг. 7. Катодная поляризация меди в растворе 1,0 N $NaCl$+0,1 N $KMnO_4$

Исследования кинетики электродных процессов показали, что в нейтральной окислительной среде (1,0 N $NaCl$+0,1 N $KMnO_4$) железо, никель, свинец и цинк корродируют с катодным контролем. Так как концентрация деполяризатора (перманганат калия) не меняется с ростом температуры, то скорость коррозии этих металлов непрерывно растет. Скорость коррозии меди в этой среде с ростом температуры проходит через максимум (фиг. 2). По опытным данным с ростом температуры катодная поляризация уменьшается (фиг. 7), а анодная увеличивается (фиг. 8). При 0 и 20° имеет место катодный контроль, при 50° — смешанный и при 80 и 95° — анодный контроль.



Фиг. 8. Анодная поляризация меди в растворе 1,0 N $NaCl$+0,1 N $KMnO_4$

Из электрохимических и коррозионных исследований следует, что перманганат калия при коррозии меди играет двойственную роль: с одной стороны, он является деполяризатором и увеличивает скорость катодного процесса; так из табл. 1 следует, что до 50° скорость коррозии меди в нейтральном окислительном растворе больше, чем во всех остальных средах. С другой стороны, перманганат является и пассиватором [1] и с ростом

Таблица

Скорость коррозии в $г\ 10^4/см^2$ в сутки

Среда	Температура в °С	Скорость коррозии в $см^2$					
		медь	железо	никель	свинец	магний	цинк
1,0 *N* NaCl	20	0,75	1,33	0	0,97	53,2	1,38
	50	2,96	5,6	0,9	11,3	126,0	9,5
	80	11,3	6,9	1,2	17,8	213,0	19,0
	95	8,25	6,1	1,75	10,3	271,0	9,0
1,0 *N* NaCl	0	3,08	16,0	0,95	1,21	12,2	0,35
	20	5,33	181,0	2,19	3,49	30,6	3,77
0,1 *N* $KMnO_4$	50	8,3	1580,0	43,0	23,5	29,3	471,0
	80	3,53	1783,0	1121,0	278,0	61,0	1651,0
	95	3,0	2450,0	2330,0	450,0	80,0	2460,0
	0	1,86	4,45	1,87	5,34	630	171
1,0 *N* NaCl	20	3,92	31,0	2,85	11,1	810	196
	50	7,0	308,0	16,1	28,3	1290	453
0,1 *N* HCl	80	21,0	3280,0	54,0	39,2	3960	950
	95	25,7	6430,0	131,0	44,3	9000	1350
	0	0,7	0,153	—	6,25	11,6	2,17
1,0 *N* NaCl	20	0,72	1,13	—	9,73	33,0	2,55
	50	4,1	1,74	—	28,5	67,0	12,4
0,1 *N* NaOH	80	7,8	3,15	—	34,0	108,0	30,1
	95	11,6	4,7	—	28,0	120,0	22,0

Температурный коэффициент скорости коррозии (средний) в % на 1°

Среда	медь	железо	никель	свинец	магний	цинк
1,0 *N* NaCl	5,7*	2,9*	3,4	4,5*	3,5	3,6*
1,0 *N* NaCl + +0,1 *N* $KMnO_4$	2,4*	10,7	13,0	9,3	3,6	11,0
1,0 *N* NaCl + +0,1 *N* HCl	4,0	10,6	5,4	3,3	3,7	5,1
1,0 *N* NaCl + +0,1 *N* NaOH	3,9	6,9	—	2,4+	3,4	4,1*

* В интервале температур 20—80°, остальные в интервале 0—95°.

температуры все в большей степени тормозит анодный процесс. Результатом этих двух противоположно направленных влияний перманганата является сложная зависимость скорости коррозии меди от температуры. Из данных табл. 1 следует, что наибольший рост скорости коррозии исследованных металлов с ростом температуры, т. е. наибольшие значения температурных коэффициентов скорости коррозии

$$T_k = \frac{K_{t+1^\circ}}{Kt},$$

имеет место в нейтральной окислительной среде.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры на скорость коррозии, кинетику электродных процессов на меди, железе, никеле, магнии и цинке в растворах 1,0 *N* NaCl; 1,0 *N* NaCl + 0,1 *N* HCl; 1,0 *N* NaCl + 0,1 *N* NaOH; 1,0 *N* NaCl + 0,1 *N* $KMnO_4$.

2. Подтвержден сделанный ранее [12] вывод, что скорость коррозионного процесса с изменением температуры меняется в первую очередь вследствие изменения фактора, контролирующего данный коррозионный процесс.

3. Исследование кинетики катодного процесса восстановления кислорода на платине в растворе 1,0 N NaCl показало, что с увеличением температуры перенапряжение реакции ионизации кислорода уменьшается в среднем на 2,8 mV на 1°.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, 1947.
3. И. Л. Розенфельд Г. В. Акимов, и сборнике работ под редакцией Г. В. Акимова «Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов», стр. 201. Оборонгиз, М, 1950.
4. Ф. Спеллер, Коррозия железа, т. 1, ОНТИ, 1936, стр. 109.
5. В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов, ЖФХ 28, 824, 915 (1954).
6. A. Hickling, D. Taylor, Trans. Faraday Soc. 44, № 4, 26
7. З. А. Иофа, К. П. Микулин, ЖФХ 18, 3—4, 138 (1944).
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. Моск. ун-та, М., 1952, стр. 292.
9. Я. В. Дурдин и А. М. Маркевич, ЖОХ 6, 2, 246 (1936).
10. B. Road I, W. Beck, J. Electrochem. Soc. 98, 277.
11. Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов, ЖФХ 23, 428 (1949).
12. В. В. Герасимов, Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельд, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 12.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

Э. А. БЛЮМБЕРГ, В. И. ВАСИЛЬЕВ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ВОЗДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК УГЛЕВОДОРОДОВ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОД

Проблема ингибирования процессов горения во взрывчатых смесях горючих газов с кислородом или воздухом является весьма актуальной для различных областей техники. Наиболее распространенным методом предотвращения взрыва является разбавление смеси инертным газом (N_2, CO_2 и др.) и увеличение концентрации одного из компонентов горючей смеси. Оба эти способа пассивирования взрывчатых смесей обладают существенным недостатком, делающим их зачастую мало или вовсе не пригодными к практическому использованию, — исходная смесь разбавляется во много раз.

В работах, посвященных вопросам взрывоопасности газов и паров, большое внимание уделяется подбору негорючих веществ, добавка которых в небольших количествах приводит к существенному сокращению области распространения пламени в горючей смеси. В качестве таких ингибиторов используются различные галоидсодержащие соединения; в последнее время наибольшее распространение приобретают фторсодержащие вещества. Однако во многих случаях галоидсодержащие соединения оказываются непригодными из-за нежелательности введения в систему галоида (коррозия, химическая реакция).

Поэтому, поставив перед собой задачу подбора ингибиторов для смесей водорода с воздухом, мы обратились прежде всего к новому, свободному от указанных недостатков классу ингибиторов — к горючим ингибиторам, в частности к углеводородам. Речь идет о том, что добавка небольших количеств (порядка 10—15%) веществ, образующих с воздухом взрывчатые смеси, к сильно взрывчатым воздушным смесям другого горючего приводит к полному прекращению распространения пламени в полученной тройной смеси. Это явление, кроме своего практического значения представляет также большой научный интерес, так как может явиться некоторым ключом к пониманию природы концентрационных пределов.

В современной литературе встречается ряд работ [1—3], констатирующих ингибирующее действие различных углеводородов на процесс распространения пламени в смесях водорода с кислородом и воздухом.

В работе [1] установлено, что добавка 10% CH_4 делает безопасной стехиометрическую смесь водорода с воздухом, которая в отсутствие ингибитора является крайне взрывчатой. Это свойство метана нашло практическое применение при производстве перекиси водорода из H_2 и воздуха [2].

В работе [3] исследовалось влияние толуола, некоторых спиртов, галоидсодержащих соединений и изооктана на верхний предел распространения пламени в смеси H_2 + воздух. Авторы отмечают интересное явление, заключающееся в том, что малые добавки ингибиторов (порядка 1—2%) действуют сильнее, чем большие добавки. В соответствии с этим на кривой зависимости содержания H_2 на верхнем пределе от количества добавки наблюдается резкий излом; участок, следующий за изломом,

представляет собой прямую линию. При объяснении этой зависимости авторы исходят из правила Ле-Шателье [4]. Ингибирующее действие усиливается по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле добавляемого вещества.

Сравнивая поведение добавок, принадлежащих к другим классам органических соединений, ряд авторов [3, 5, 6] отмечает уменьшение эффективности ингибирующего действия в ряду $(C_2H_5)_3N$, C_2H_5J, C_2H_5Br, C_2H_5OH, $C_2H_5ONO_2$.

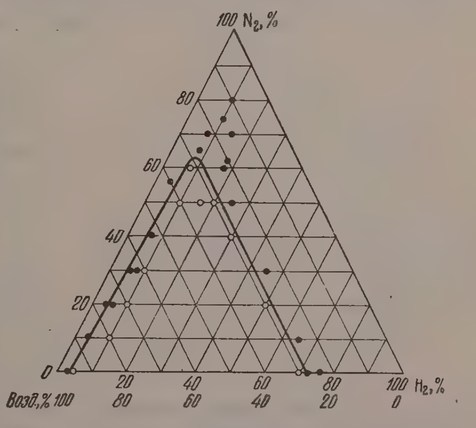
Эджертон и Полинг [7] считают, что ингибирующее действие добавок определяется, главным образом, термохимией системы, но отмечают также и большую роль химического фактора — подавления цепной разветвленной реакции $H_2 + O_2$ вследствие взаимодействия активных центров цепи с галоидным остатком ингибитора (CH_3J, CH_3Br). К выводу о главной роли химического фактора в величине концентрационных пределов распространения пламени приходит ряд авторов, изучавших ингибирование различными добавками, как водород воздушных смесей [8—10], так и других горючих газовых смесей [11].

Зельдович [12] на основании количественной оценки приходит к выводу, что при введении во взрывчатые (в частности, в водородвоздушные) смеси небольших количеств галоидопроизводных, подавляющих процессы распространения пламени, тепловые свойства смесей меняются мало. Расчеты показывают, что добавка CCl_4 не влияет на температуру горения и флегматизирующее действие его связано с влиянием на скорость химической реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования. Определение концентрационных пределов распространения пламени в горючих смесях, содержащих H_2, проводилось в стеклянных сферических колбах диаметром 8 *см* с впаянными вовнутрь контактами из молибденовой проволоки. Поджигание смеси производилось высоковольтной искрой, получавшейся при разрядке конденсатора емкостью 2μ F. Более подробное описание методики определения концентрационных пределов дано в нашей предыдущей работе [13].

В качестве ингибиторов процесса распространения пламени использовались метан, пропан, н.бутан, изобутан и бензол. Смеси во взрывной колбе готовились при комнатной температуре и давлении 760 *мм*.

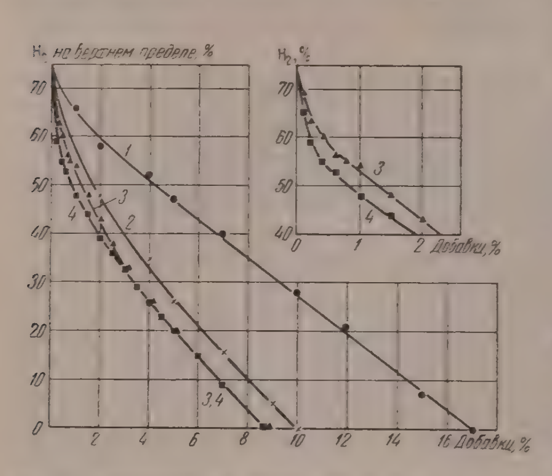


Фиг. 1. Область распространения пламени в смесях $H_2 +$ воздух $+ N_2$: ○ — взорвавшиеся смеси; ● — взрыв отсутствует (такое же обозначение опытов принято и на фиг. 2—7)

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Область распространения пламени в смесях $H_2 +$ воздух $+ N_2$ и $H_2 +$ воздух $+ N_2 + CCl_4$. Поставив своей целью изучение действия горючих ингибиторов, мы прежде всего определили концентрационные пределы распространения пламени в водородвоздушных смесях, пассивированных азотом и четыреххлористым углеродом для того, чтобы в дальнейшем путем сравнения с этими данными судить о масштабах ингибирующего действия углеводородов. Экспериментальные результаты, полученные в этой серии опытов, представлены на фиг. 1 в треугольных коор-

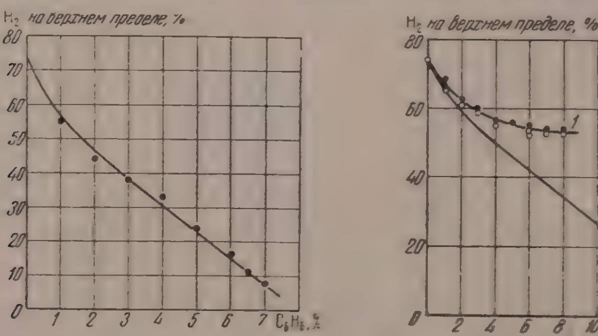
динатах. Светлыми точками на фиг. 1 обозначены взорвавшиеся смеси; черными — невзорвавшиеся. Область распространения пламени изображается площадью, ограниченной кривой, проведенной между черными и светлыми точками, и горизонтальной осью. По мере разбавления азотом область распространения пламени сужается, и при добавке 65% N_2 распространение пламени в смеси прекращается независимо от соотношения между H_2 и воздухом.



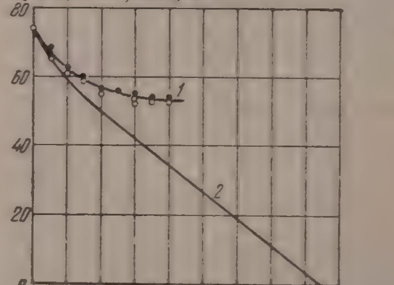
Фиг. 2. Зависимость величины верхнего концентрационного предела распространения пламени (по водороду) в смесях H_2— воздух от количества добавленного углеводорода: *1*—добавка CH_4; *2*— добавка C_3H_8; *3* — добавка *n*-C_4H_{10}; *4* — добавка *i*-C_4H_{10} (вверху изображены начальные участки кривых *3* и *4*)

Добавка 10% CCl_4 сужает область распространения пламени и снижает количество азота, необходимое для полного пассивирования водородвоздушных смесей, с 62 до 42%.

Концентрационные пределы распространения пламени в водородвоздушных смесях, содержащих углеводороды. При введении в водородвоздушные смеси небольших количеств CH_4, C_3H_8, *n*-C_4H_{10}, *i*-C_4H_{10} и C_6H_6 наблюдалось значительное уменьшение величины верхнего концентрационного предела распространения пламени в смеси. На фиг. 2 и 3 представлена найденная нами зависимость величины верхнего предела по водороду от количества добавленного углеводорода в процентах. Содержание воздуха в процентах в каждой точке определяется по разности



Фиг. 3. Зависимость величины верхнего концентрационного предела распространения пламени (по водороду) в смесях H_2 + воздух от количества добавленного бензола



Фиг. 4. Сравнение ингибирующего действия CH_4 и CCl_4 на распространение пламени в смесях H_2+ воздух: *1* — добавка CCl_4; *2* — добавка CH_4 (перенесена с фиг. 2)

100% — (% H_2 + % добавки). На фиг. 4 (кривая *1*) изображена аналогичная зависимость, полученная нами при ингибировании четыреххлористым углеродом. При рассмотрении кривых фиг. 2—4 видно, что малые до-

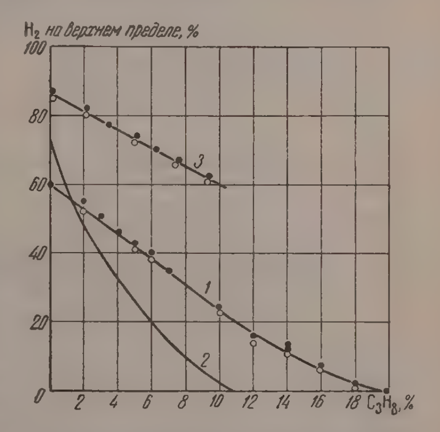
бавки действуют наиболее сильно; по мере увеличения добавки снижение процента H_2 на верхнем пределе становится меньше.

Особенно важным является установленное в настоящей работе различие в ингибирующем действии n-C_4H_{10} и i-C_4H_{10}. Эти два изомера практически не различаются между собой по тепловым свойствам, однако верхний предел водородвоздушной смеси при добавках i-C_4H_{10} снижается значительно больше, чем при добавках n-C_4H_{10}. Так, например, при величине добавки, равной 0,2% в случае n-C_4H_{10}, верхний предел равен 66%, а в случае i-C_4H_{10} — 56% H_2.

Интересным и на первый взгляд непонятным оказывается тот факт, что введение в водородвоздушную смесь добавки углеводорода, равной (или большей) величине концентрационного предела распространения пламени в смеси данного углеводорода с воздухом [14], приводит к полному пассивированию водородвоздушной смеси. Так, в смесях, содержащих более 17% CH_4, 10% C_3H_8, 9% n-C_4H_{10} и i-C_4H_{10} (фиг. 2) и 8% C_6H_6(фиг. 3), пламя не распространяется ни при каких соотношениях между водородом и воздухом. Обращает на себя внимание также тот факт, что ингибирующее действие углеводородов увеличивается по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле углеводорода.

Концентрационные пределы распространения пламени в смесях $H_2 + Cl_2$ и $H_2 + NO$ при добавках пропана. Представлялось существенным установить, является ли ингибирующее действие углеводородов характерным только для смесей водорода с кислородом (или воздухом) или же оно распространяется также и на другие горючие смеси, содержащие водород.

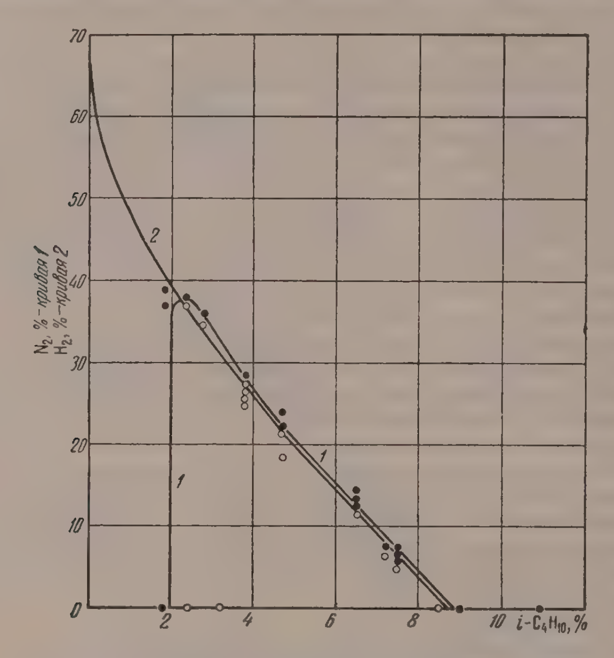
В качестве примера было изучено действие пропана на концентрационные пределы распространения пламени в смесях $H_2 + Cl_2$ и $H_2 + NO$. Результаты этой серии опытов представлены на фиг. 5. Определенная нами величина верхнего предела распространения пламени в смеси $H_2 + Cl_2$ при атмосферном давлении при поджигании искрой (86% H_2) совпадает с литературными данными [15]. При добавках пропана наблюдается уменьшение величины верхнего предела распространения пламени. Аналогичный результат получен нами при изучении ингибирующего действия пропана на смеси водорода с окисью азота. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях $H_2 + NO$ были недавно определены нами [13] (верхний предел 60% H_2, нижний — 11,4% H_2). Из сопоставления кривых фиг. 5 видно, что ингибирующее действие пропана на смеси $H_2 + Cl_2$ и $H_2 + NO$ одинаково и значительно слабее, чем на смеси H_2 + воздух.



Фиг. 5. Зависимость величины верхнего концентрационного предела распространения пламени в смесях $H_2 + NO$ (кривая *1*) и $H_2 + Cl_2$ (кривая *3*) от количества добавленного пропана. Кривая *2*, аналогичная зависимости для смеси H_2+ воздух (перенесена с фиг. 2)

Концентрационные пределы распространения пламени в смесях углеводородов с воздухом, водородом и азотом. Различие в ингибирующем действии n-C_4H_{10} и i-C_4H_{10} особенно отчетливо проявляется при малых дабавках углеводорода. Начиная с добавок более 1%, этот эффект уменьшается и, наконец, при добавках, равных 3% и более, никакого различия в действии n-C_4H_{10} и i-C_4H_{10} (при добавках равных количеств обоих изомеров) не наблюдается; величина верхнего предела распро-

странения пламени оказывается одинаковой (фиг. 2, кривые *3* и *4*). Естественно было предположить, что уменьшение эффективности действия добавок по мере увеличения количества введенного углеводорода связано, как это имеет место, обычно при цепных реакциях, с тем, что введенная добавка оказывается достаточной для сильного обрыва цепей. Такая картина действительно имеет место и в наших опытах— в случае ингибиро-



Фиг. 6. Зависимость количества азота, при котором прекращается распространение пламени в смеси i-C_4H_{10}+воздух от концентрации i-C_4H_{10} (кривая *1*). Кривая *2*—зависимость величины верхнего предела (по H_2) в смесях H_2+ воздух при добавках i-C_4H_{10} (перенесена с фиг. 2)

вания CCl_4. Из фиг. 4 видно, что увеличение количества CCl_4 в водород-воздушной смеси свыше 5% практически не сказывается на величине верхнего предела. В случае же горючих ингибиторов такого «плато» на кривой зависимости величины верхнего предела от концентрации ингибитора не наблюдается. На кривых фиг. 2 имеется только небольшой излом, за

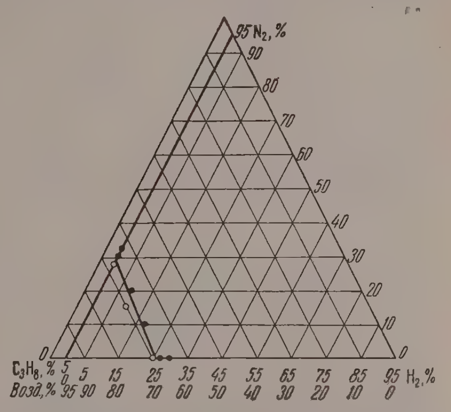
Таблица

Состав смеси, при котором прекращается распространение пламени в смеси

Содержание в %				Содержание в %			
углеводорода	воздуха	водорода	азота*	углеводорода	воздуха	водорода	азота*
5,0 CH_4	76,0	19,0	—	5,0 n-C_4H_{10}	75,0	—	20,0
5,0 CH_4	73,0	—	22,0	5,0 C_6H_6	78,0	17,0	—
5,0 C_3H_8	67,0	28,0	—	5,0 C_6H_3	77,0	—	18,0
5,0 C_3H_8	65,0	—	30,0	10,0 CH_4	63,0	27,0	—
5,0 n-C_4H_{10}	77,0	18,0	—	10,0 CH_4	65,0	—	25,0

* Количество добавленного азота, без учета азота воздуха.

которым следует прямолинейный участок. Мы предположили, однако, что и в этом случае имеется некоторая предельная концентрация ингибитора, достаточная для подавления цепной реакции. Например, для бутана и изобутана такая предельная концентрация достигается при добавке 3%, что соответствует той величине, при которой исчезает различие между ингибирующим действием n-C_4H_{10} и i-C_4H_{10}. Мы предположили далее, что смеси, содержащие количества углеводородов, бóльшие, чем эта «предельная концентрация», ведут себя уже не как водородвоздушные смеси, а как смеси, содержащие только одно горючее — углеводород, и что водород в этих смесях играет роль инертного разбавителя. Для проверки этого предположения были поставлены специальные опыты по изучению ингибирующего действия азота на концентрационные пределы распространения пламени в смесях углеводородов с воздухом. Результаты опытов для изобутана представлены на фиг. 6 (кривая *1*) в виде зависимости % N_2, полностью пассивирующего смесь, от содержания горючего (i-C_4H_{10}) в смеси. На фиг. 6 для сравнения нанесена зависимость величины верхнего предела (% H_2) в смеси H_2 + воздух при добавках i-C_4H_{10} (кривая *2*). Из совпадения кривых *1* и *2* видно, что при всех концентрациях i-C_4H_{10}, начиная с 2,5 %, пламя перестает распространяться в смесях i-C_4H_{10} с воздухом, содержащим совершенно одинаковые добавки как N_2, так и H_2.



Фиг. 7. Область распространения пламени в смесях (C_3H_8+ воздух + H_2+ N_2) при постоянной концентрации C_3H_8 (5%) в смеси

Этот результат свидетельствует в пользу нашего предположения о том, что в ингибированных смесях водород играет роль инертного разбавителя по отношению к изобутанвоздушной смеси (см. таблицу).

Дальнейшие опыты с воздушными смесями, содержащими 10% CH_4, 5% C_3H_8, 5% n-C_4H_{10} и 5% C_6H_6, показали, что этот результат не является характерным только для изобутана, но хорошо воспроизводится во всех изученных нами системах. Определены области распространения пламени при разбавлении указанных смесей разными количествами азота и водорода и установлено, что все смеси пассивируются одинаковым количеством инертного газа, независимо от того, что добавляется — азот, водород или смесь азота с водородом. Возьмем, например, смесь, содержащую 5% C_3H_8 (фиг. 7). Распространение пламени в этой смеси прекращается при замене части воздуха азотом или водородом в количестве 30% N_2; 20% N_2 + 10% H_2, 10% N_2 + 18% H_2 или 27% H_2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

На основании полученных в настоящей работе результатов может быть сделан вывод, что сильное различие в ингибирующем действии углеводородов (и других добавок) связано, главным образом, с их химическим воздействием, а не с изменением тепловых свойств системы. Это следует из высокой эффективности малых добавок ингибиторов, из сильного различия в действии CH_4 и CCl_4, близких по теплоемкости, и особенно из различной эффективности изобутана и н.бутана, применяемых в качестве ингибиторов и обладающих практически одинаковыми тепловыми характе-

ристиками. Этот вывод находится в согласии с выводом об определяющей роли химического фактора в величине концентрационных пределов распространения пламени в горючей смеси, сделанным в работах [8—12].

При изучении вопроса о природе этого химического взаимодействия мы исходили из аналогии между реакциями, протекающими в искровом объеме и соответствующими реакциями при более низких температурах, так как в настоящее время мы не располагаем достаточно надежными данными, касающимися кинетики и химизма реакций в пламенах. Допустимость такого метода сравнения в нашем случае подтверждается большим сходством ингибирующего действия углеводородов на распространение пламени в смеси при искровом поджигании смеси с действием добавок углеводородов на пределы цепного самовоспламенения смесей водорода с кислородом.

Изменение эффективности ингибирующего действия при переходе от одного углеводорода к другому связано, по всей вероятности, с различной реакционной способностью введенных ингибиторов по отношению к присутствующим в системе атомам и радикалам.

В пользу такой концентрации говорит прежде всего сравнение опытов с добавкой CH_4 и CCl_4 (фиг. 4). Как видно из фиг. 4, добавка CH_4 снижает верхний предел распространения пламени в водородвоздушных смесях сильнее, чем равные количества CCl_4. Если же предположить, что ингибирующее действие добавок связано с удалением из сферы реакции атомов H при реакции с молекулой или радикалом ингибитора, то эффект должен был бы быть обратный. Согласно современным представлениям о реакционной способности молекул и радикалов, обобщенным в книге Семенова [16], реакция атомов H с CCl_4 требует меньшей затраты энергии, чем реакция $H + CH_4$, так как энергия разрыва C—Cl-связи в CCl_4 (68,4 *ккал*) меньше, чем энергия разрыва первой H—C-связи в CH_4 (101 *ккал*). На основании этих соображений следует сделать вывод, что ингибирование метаном происходит не только за счет его реакции с атомами H, но и вследствие взаимодействия с другими радикалами, присутствующими в системе. Таким радикалом в первую очередь следует считать радикал OH, наличие больших количеств которого в реагирующей смеси $H_2 + O_2$ было установлено экспериментально в работах Кондратьева [17] и Авраменко [18].

В пользу предположения о существенной роли радикалов OH в механизме ингибирующего действия углеводородов говорят также опыты по изучению концентрационных пределов распространения пламени в смесях водорода с хлором, содержащих пропан. При горении смеси $H_2 + Cl_2$ радикалы OH заведомо отсутствуют, и ингибирующее действие углеводородов в этом случае ограничивается возможностью реакции ингибитора с атомами H.

Следовательно, в случае справедливости нашего предположения, пропан должен оказывать более сильное действие на водородвоздушные смеси, чем на смеси $H_2 + Cl_2$. Именно такое соотношение эффективности действия пропана и наблюдается в наших опытах (фиг. 5). Следует, однако, отметить, что результаты сопоставления процесса горения смесей $H_2 +$ + воздух с горением смесей $H_2 + Cl_2$ носят лишь приближенный характер, поскольку мы имеем здесь дело с реакциями, протекающими по существенно различным механизмам.

Наши выводы о том, что сокращение областей распространения пламени в смесях водорода с воздухом связано с взаимодействием молекулы углеводорода с активными центрами цепной реакции (H, OH) находятся в согласии с результатами, полученными в работах по цепному самовоспламенению смесей $H_2 + O_2$.

Явление смещения пределов самовоспламенения смесей водорода с кислородом при добавках углеводородов известно довольно давно, и этому вопросу посвящен ряд исследований. Воеводским и Тихомировой

[19] детально исследовано смещение второго предела в присутствии этана, пропана, этилена, изобутана и пропилена. Принимая на основании количественных измерений, что концентрация атомов H в водород-кислородном пламени на порядок превышает концентрацию других атомов и радикалов, авторы считают, что смещение пределов связано в основном с реакцией $RH + H \rightarrow R + H_2$ (RH — молекула углеводорода) и используют изученное ими явление смещения пределов для количественного определения константы скорости этой реакции.

Болдуин и его сотрудники также считают, что снижение второго предела цепного самовоспламенения смеси $H_2 + O_2$, наблюдаемое ими при добавках этана [20] и пропана [21], обусловлено реакцией молекулы углеводорода с атомами H. Согласно предлагаемому этими авторами механизму ингибирования, образующиеся углеводородные радикалы реагируют с молекулой кислорода, давая малоактивные радикалы HO_2, не способные к продолжению цепи. В более поздней обзорной работе [22] учитывается также реакция $C_2H_6 + OH$, однако считается, что она играет меньшую роль по сравнению с реакцией $C_2H_6 + H$ и становится существенной лишь при малых концентрациях H_2.

Леви [23] объясняет снижение второго предела воспламенения смеси $H_2 + O_2$ при добавках CH_4 и C_3H_8 взаимодействием добавки с H, O и OH, а также сильным ингибирующим действием формальдегида, образующегося при окислении добавленного углеводорода.

Таким образом, в большинстве работ, посвященных воздействию углеводородов на цепное самовоспламенение водорода с кислородом, главная роль в процессе ингибирования приписывается реакции углеводорода с атомами H, тогда как в условиях настоящей работы наряду с этой реакцией существенное значение приобретают, по-видимому, реакции с участием радикалов OH.

Эти соображения относятся, главным образом, к первой части процесса — к подавлению цепной разветвленной реакции окисления водорода добавками углеводородов.

Каковы же причины явлений, наблюдаемых нами при больших добавках углеводородов, т. е. в условиях, при которых, как мы предполагаем, цепная разветвленная реакция окисления водорода практически полностью заторможена. Здесь, по-видимому, основную роль приобретает то обстоятельство, что скорость вырожденно-разветвленного процесса окисления углеводорода превышает скорость окисления водорода и весь кислород расходуется на окисление углеводорода до того момента, когда скорость окисления водорода приобретает существенное значение. Поэтому водород оказывается как бы инертным газом по отношению к горючей смеси углеводорода с воздухом.

Это предположение согласуется с результатами, полученными при медленном окислении водорода (560°, 420 *мм*) в присутствии пропана [24]. Добавки пропана в этом случае приводят к расширению области самовоспламенения по сравнению со смесью $H_2 + O_2$ в отсутствие пропана. При этом в начале реакции наблюдается быстрое повышение давления (за счет окисления пропана), сопровождающееся через некоторое время воспламенением водорода. Минимальная концентрация пропана, вызывающая это индуцированное воспламенение, зависит от концентрации O_2 и не зависит от концентрации H_2 в смеси, что также указывает на независимое последовательное окисление пропана и водорода.

Повышение давления во второй стадии, характеризующее глубину окисления водорода, сильно зависит от концентрации H_2 и C_3H_8. Недостаток O_2 по отношению к количеству O_2, необходимому для полного сгорания пропана и H_2, не сказывается на стадии окисления пропана, тогда как вторая стадия осуществляется лишь в масштабе, соответствующем количеству O_2, не прореагировавшему в первой стадии.

Аналогичная картина наблюдается, по-видимому, в наших опытах.

Исходя из этих представлений, становится понятным, почему полное пассивирование водородвоздушных смесей достигается во всех случаях при концентрациях углеводорода, равных величине верхнего предела распространения пламени в смеси данного углеводорода с воздухом. В этих случаях мы имеем дело как бы не со сложной смесью двух горючих с воздухом, а с углеводородвоздушной смесью, пассивированной водородом. Естественно, что при концентрациях углеводорода выше верхнего концентрационного предела распространение пламени в такой смеси прекращается.

ВЫВОДЫ

1. Определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях водорода с воздухом при добавках метана, пропана, н.бутана, изобутана и бензола и в смесях $H_2 + Cl_2$ и $H_2 + NO$ в присутствии пропана, а также концентрационные пределы распространения пламени в воздушных смесях метана, пропана, н.бутана и бензола при разбавлении этих смесей водородом и азотом.

2. Сделан вывод, что при введении малых добавок углеводородов в смеси водорода с воздухом величина верхнего предела распространения пламени снижается за счет химической реакции ингибитора с активными центрами реакции окисления водорода. По мере увеличения добавки цепная реакция водорода с кислородом подавляется настолько, что решающую роль начинает играть горение добавленного углеводорода (водород в этом случае играет роль инертного разбавителя).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jones, J. Soc. Chem. Ind. 68, 117 (1949); Appl. Chem. 441 (1951).
2. E. Jones, Chem. Eng. 59, 185 (1952).
3. G. Dixon-Lewis, J. W. Linnet, Proc. Roy. Soc. 210, 48 (1951).
4. H. L. Le-Chahtelier Ann. Mines. 19, 388 (1891).
5. A. G. White, J. Chem. Soc. 1924, 2387.
6. H. Muraour, Mem. Art. France 23, 867 (1949).
7. A. Egerton, Y. Powling, Proc. Roy. Soc. 193, 172 (1948).
8. Ch. Dufraise, J. LeBrass, C. r. 202, 227 (1936).
9. H. T. Coward, W. Payman, Chem. Rev. 21, 359 (1937).
10. E. H. Colleman, Fuel 30, 114 (1951).
11. Ph. Kurz, Ind. Eng. Chem. 45, 2361 (1953).
12 Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, Изд. АН СССР, М., 1944.
13. Э. А. Блюмберг, А. Н. Поманский и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 764.
14. М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, М.—Л, 1951.
15. Т. И. Кунин и В. И. Сердюков, ЖОХ 16, 1421 (1946).
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.
17. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ГОНТИ, 1936.
18. Л. И. Авраменко, ЖФХ, 18, 197 (9144).
19. В. В. Воеводский и Н. Н. Тихомирова, ДАН 79, 993 (1951).
20. R. R. Baldwin, R. F. Simmons, Trans. Faraday Soc. 51, 680 (1955).
21. R. R. Baldwin, N. S. Corney, R. N. Precious, Nature 169, 201 (1952).
22. R. R. Baldwin, N. S. Corney, R. F. Simmons, 5-th Sympos (Internat) Combust. 1954, N. Y., Reinhold publ., 1955.
23. A. Levy, J. Phis. Chem. 59, 721 (1955).
24. A. Levy, 5-th Sympos (Internat) Combust. 1954, N. Y. Reinhold. publ., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

Н. К. КОЧЕТКОВ, Е. Д. ХОМУТОВА, О. Б. МИХАЙЛОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

СИНТЕЗ АРИЛПИРАЗОЛОВ

Несколько лет назад нами был разработан новый, удобный метод синтеза алкилпиразолов конденсацией алкил-β-хлорвинилкетонов с гидразином и арилгидразинами [1]. Благодаря недавно разработанному методу синтеза [2] арил-β-хлорвинилкетоны в настоящее время стали столь же доступными, как и их алифатические аналоги. В связи с этим различные новые методы синтеза, разработанные на основе алкил-β-хлорвинилкетонов [3], могут быть расширены и на получение соответствующих производных ароматического ряда.

Настоящее сообщение посвящается применению арил-β-хлорвинилкетонов для синтеза 3-арил- и 1,3-диарилпиразолов, которые до настоящего времени относительно мало известны и для которых единственным достаточно общим методом синтеза является конденсация оксиметиленацетофенонов с гидразинами [4].

Изучение реакции арил-β-хлорвинилкетонов с гидразингидратом показало, что на ее основе могут быть получены самые различные 3-арилпиразолы:

$$ArCOCH=CHCl + NH_2NH_2 \rightarrow \begin{array}{c} Ar-C-CH \\ \| \quad\; \| \\ N \quad CH \\ \diagdown\diagup \\ NH \end{array}$$

$$Ar = C_6H_5,\ p\text{-}NO_2C_6H_4,\ m\text{-}NO_2C_6H_4,\ p\text{-}ClC_6H_4,\ o\text{-}ClC_6H_4,\ o\text{-}BrC_6H_4$$

По сравнению с синтезом алкилпиразолов [1], реакция требует несколько более жестких условий для своего осуществления и проводится обычно нагреванием смеси эквимолекулярных количеств обоих реагентов в эфире или уксусной кислоте. Арилпиразолы получаются с высокими выходами (70—90%) и легко выделяются в чистом состоянии обычными методами. Нами этим способом были получены 3-фенил-, 3-(*p*-хлорфенил)-, 3-(*o*-хлорфенил)-, 3-(*o*-бромфенил)-, 3-(*p*-нитрофенил)- и 3-(*m*-нитрофенил) пиразолы, большинство которых не описано в литературе. Необходимые для синтеза арил-β-хлорвинилкетоны готовились по разработанному общему методу их синтеза [2], причем два из них *o*-хлорфенил-β-хлорвинилкетон и *m*-нитрофенил-β-хлорвинилкетон получены впервые. Таким образом, предлагаемый метод синтеза 3-арилпиразолов имеет достаточно общий характер и отличается простотой и удобством осуществления, доступностью исходного материала и высокими выходами.

Далее была изучена конденсация арил-β-хлорвинилкетонов с арилгидразинами (фенил- и *p*-нитрофенилгидразином). Оказалось, что эта

реакция проходит столь же гладко и, что особенно существенно, приводит к образованию чистых 1,3-диарилпиразолов

$$ArCOCH=CHCl+ArNHNH_2 \rightarrow \begin{matrix} Ar-C-CH \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad\quad C \\ \diagdown \diagup \\ N-Ar \end{matrix}$$

В этой же связи необходимо отметить, что конденсация оксиметиленацетофенонов с арилгидразинами, служащая единственным общим методом синтеза 1,3-диарилпиразолов [5], часто проходит неоднозначно, образуя смесь 1,3- и 1,5-диарилпиразолов. Так, например, вопрос о строении диарилпиразолов, получающихся при конденсации оксиметиленацетофенона с фенилгидразином, послужил предметом длительной дискуссии [6]. Следовательно, синтез диарилпиразолов из соответствующих оксиметиленкетонов должен, как правило, контролироваться проверкой строения полученного продукта. В нашем случае, т. е. при конденсации арил-β-хлорвинилкетонов с арилгидразинами, мы постоянно получали только одно соединение, причем для известных из литературы случаев константы его соответствовали всегда 1,3-замещенному изомеру. Полученное соединение уже без очистки имело температуру плавления, весьма близкую к 1,3-диарилпиразолу; второго возможного изомера — 1,5-диарилпиразола найдено не было. Ясно, что если последний и образуется, то в столь малых количествах, что практически реакцию можно считать вполне однозначной, в отличие от реакции оксиметиленацетофенонов с арилгидразинами. Именно это обстоятельство, наряду с доступностью исходных веществ, особенно выгодно отличает разработанный нами метод от известного и позволяет считать его наиболее удобным препаративным методом синтеза 1,3-диарилпиразолов.

Нужно отметить, что конденсация арил-β-хлорвинилкетонов с арилгидразинами требует для своего осуществления более жестких условий, чем аналогичная реакция с алкил-β-хлорвинилкетонами: необходимо нагревание смеси реагентов в уксусной кислоте или спирте, которое в отдельных случаях должно длиться до 10 *ч*. Это указывает на несколько меньшую реакционную способность арил-β-хлорвинилкетонов по сравнению с их алифатическими аналогами, что нами уже однажды отмечалось в связи с синтезом флавилиевых солей [7].

Однозначный ход реакции арил-β-хлорвинилкетонов с арилгидразинами можно объяснить, очевидно, только таким ходом реакции, когда на первой стадии конденсации образуется арилгидразон β-хлорвинилкетона, который далее циклизуется с отщеплением хлористого водорода в соответствующее производное пиразола:

$$RCOCH=CHCl+NH_2NHR \rightarrow \left[\begin{matrix} R-C-CH=CHCl \\ \| \\ N-NHAr \end{matrix}\right] \rightarrow \begin{matrix} R-C-CH \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad\quad CH \\ \diagdown \diagup \\ N-Ar \end{matrix}$$

Подобное предположение о механизме реакции было высказано нами ранее [1]; в настоящее время мы можем привести для него экспериментальное доказательство. Оказалось, что метил-β-хлорвинилкетон при взаимодействии с *p*-нитрофенилгидразином в мягких условиях при комнатной температуре немедленно образует соответствующий гидразон. Последний, уже при нагревании его в уксусной кислоте до кипения, в течение 1—2 *мин*, количественно циклизуется в 3-метил-(1-*p*-нитрофенил)пиразол. Такая же циклизация происходит и при плавлении—*p*-нитрофенилгидразон плавится при 120—121° со вспениванием (выделение хлористого водорода!); плав немедленно застывает и новая температура плавления соответствует

уже температуре плавления производного пиразола (163—165°). Указанный гидразон изменяется даже при перекристаллизации и это, несомненно, послужило причиной тому, что он ошибочно описан Петровым и Соповым [8] как вещество с т. пл. 142°, которое авторам не удалось получить в аналитически чистом виде.

Приведенные данные с несомненностью свидетельствуют о том, что первой фазой реакции арил-β-хлорвинилкетонов с гидразинами является образование гидразона, который уже далее испытывает циклизацию в производное пиразола. Следствием этого и является однозначный ход реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

***o*-Хлорфенил-β-хлорвинилкетон.** Получен аналогично *p*-хлорфенил-β-хлорвинилкетону [2] из 22,5 *г* *o*-хлорбензоилхлорида и 16,5 *г* безводного хлористого алюминия в 70 *мл* сухого дихлорэтана (комплекс готовили при 3—7°, ацетилен пропускали 6—6,5 *ч* при 40—46°); выход *o*-хлорфенил-β-хлорвинилкетона 16,5 *г* (65% от теорет.); т. кип. 145—146° (15 *мм*); т. пл. 41—43°

Найдено %: C 53,63; 53,47; H 3,10; 3,07: Cl 34,92; 35,0
$C_9H_6Cl_2O$. Вычислено %: C 53,71; H 3,01; Cl 35,27

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, легко растворимые в эфире, хуже — в петролейном эфире, не растворимые в воде.

***m*-Нитрофенил-β-хлорвинилкетон.** Получен аналогично *p*-нитрофенил-β-хлорвинилкетону [2] из 27 *г* *m*-нитробензоилхлорида и 20,0 *г* хлористого алюминия в 70 *мл* дихлорэтана. Ацетилен пропускали 4 *ч* при 45—50°. Выход вещества 8,0 *г* (31% от теорет.); т. пл. 72°

Найдено %: C 51,50; H 2,91
$C_9H_7N_3O_2$. Вычислено %: C 51,08; H 2,86

m-Нитрофенил-β-хлорвинилкетон представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, хуже — в петролейном эфире, не растворимые в воде.

3-Фенилпиразол. К раствору 36,0 *г* фенил-β-хлорвинилкетона в 150 *мл* ледяной уксусной кислоты при энергичном перемешивании постепенно добавляли 15,0 *г* гидразингидрата. Наблюдалось сильное разогревание, и смесь необходимо было охлаждать. По окончании энергичной реакции реакционную массу кипятили в течение 3 *ч* и оставляли на сутки при комнатной температуре, после чего выливали в двукратный объем 20%-ного раствора едкого натра, и выделившееся масло извлекали эфиром, эфир испаряли. Получено вещество с т. пл. 73°. После перекристаллизации из петролейного эфира — бесцветные кристаллы с т. пл. 76,5—77°; выход 26,3 *г* (84% от теорет.). П и к р а т, полученный в спирте, после перекристаллизации из спирта имеет т. пл. 168°. Литературные данные для 3-фенилпиразола: т. пл. 78°, пикрат т. пл. 168° [9].

3-(*o*-Бромфенил)пиразол. К раствору 1,0 *г* *o*-бромфенил-β-хлорвинилкетона в 25 *мл* ледяной уксусной кислоты добавляли 0,28 *г* гидразингидрата. Смесь нагревали до кипения и оставляли на сутки, выливали в воду и снова оставляли на сутки, после чего извлекали эфиром, эфир испаряли. Получено вещество с т. пл. 125—126°, выход 0,7 *г* (71% от теорет.). После перекристаллизации из петролейного эфира получены иглы с т. пл. 127°

Найдено %: C 48,35; 48,55; H 3,23; 3,27
$C_9H_7N_2Br$. Вычислено %: C 48,45; H 3,17

3-(*o*-Бромфенил)пиразол растворим в спирте, лигроине, хуже — в петролейном эфире, не растворим в воде.

3-(*p*-Хлорфенил)пиразол. К раствору 1,0 *г* *p*-хлорфенил-β-хлорвинил-

кетона в 25 *мл* эфира добавляли 0,33 *г* гидразингидрата. После 1,5—2 *ч* кипячения смесь охлаждали, фильтровали и испаряли эфир. Остаток после двукратной перекристаллизации из воды представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 98°; выход 0,74 *г* (79% от теорет.).

Найдено %: C 60,56; 60,55; H 3,92; 4,10
$C_9H_7N_2Cl$. Вычислено %: C 60,52; H 3,92

3-(*p*-Хлорфенил)пиразол растворим в спирте, разбавленной уксусной кислоте, лигроине, хуже — в воде.

3-(*o*-Хлорфенил)пиразол. К раствору 1,0 *г* *o*-хлорфенил-β-хлорвинилкетона в 25 *мл* эфира добавляли 0,33 *г* гидразингидрата и кипятили 3 *ч*. Выделившийся осадок отфильтровывали (т. пл. 89—90°), эфир испаряли и получали дополнительно вещество с т. пл. 89—90°. Общий выход 0,86 *г* (97% от теорет.). После перекристаллизации из воды — бесцветные кристаллы с т. пл. 89—90°

Найдено %: C 60,62; 60,75; H 4,15; 4,05
$C_9H_7N_2Cl$. Вычислено %: C 60,52; H 3,92

3-(*p*-Нитрофенил) пиразол. К раствору 0,95 *г* *p*-нитрофенил-β-хлорвинилкетона в 30 *мл* эфира добавляли 0,27 *г* гидразингидрата. Наступала энергичная реакция. Смесь оставляли на сутки, выделившиеся желтые кристаллы отфильтровывали, т. пл. 189—190°. При упаривании маточника получена дополнительная порция вещества с той же температурой плавления. Общий выход 0,75 *г* (85% от теорет.). После перекристаллизации из разбавленной уксусной кислоты — светло-желтые иглы с т. пл. 192°. Литературные данные: т. пл. 192° [10].

3-(*m*-Нитрофенил)пиразол. Получен из 0,5 *г* *m*-нитрофенил-β-хлорвинилкетона в 25 *мл* эфира и 0,15 *г* гидразингидрата. Реакционную смесь оставляли на сутки, после чего нагревали час и снова оставляли на сутки, фильтровали и эфир испаряли. Остаток (0,4 *г*, 93% от теорет.) с т. пл.110° перекристаллизовывали из лигроина. Получены бледно-желтые кристаллы с т. пл. 120°.

Найдено %: C 57,27; H 3,85
$C_9H_7N_3O_2$. Вычислено %: C 57,14; H 3,70

3-(*m*-Нитрофенил)пиразол растворим в уксусной кислоте, хуже — в спирте и разбавленной уксусной кислоте.

1,3-Дифенилпиразол. К раствору 1,0 *г* фенил-β-хлорвинилкетона и 10,0 *г* ацетата натрия в 25 *мл* уксусной кислоты добавляли 1,0 *г* солянокислого фенилгидразина. Смесь кипятили час, оставляли на сутки, после чего выливали в равное по объему количество воды. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из лигроина. Получены желтоватые кристаллы с т. пл. 83—84,5°; выход 0,75 *г* (57% от теорет.). Литературные данные: т. пл. 84—85 ° [11].

1-Фенил-3-(*p*-нитрофенил)пиразол. Аналогично предыдущему из 0,56 *г* *p*-нитрофенил-β-хлорвинилкетона в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты и 0,49 *г* солянокислого фенилгидразина после двукратной перекристаллизации из лигроина получено 0,45 *г* вещества (64% от теорет.) с т. пл. 136°

Найдено %: C 68,24; 68,29; H 4,37; 4,34
$C_{15}H_{11}N_3O_2$. Вычислено %: C 67,92; H 4,19

1-Фенил-3-(*p*-нитрофенил)пиразол представляет собой оранжевые иглы, растворимые в спирте, хуже — в лигроине, не растворимые в разбавленной уксусной кислоте.

1-Фенил-3-(*p*-хлорфенил)пиразол. К раствору 1,0 *г* *p*-хлорфенил-β-хлорвинилкетона в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты постепенно добав-

ляли 0,95 *г* солянокислого фенилгидразина. Смесь кипятили 8—10 *ч*, охлаждали и отфильтровывали выпавшие кристаллы с т. пл. 118°. После перекристаллизации из спирта — бесцветные кристаллы с т. пл. 118°, выход 0,95 *г* (75% от теорет.). Литературные данные: т. пл. 118° [5].

1-(*p*-Нитрофенил)-3-фенилпиразол. К раствору 0,2 *г* фенил-β-хлорвинилкетона в 20 *мл* абсолютного спирта добавляли 0,2 *г* *p*-нитрофенилгидразина. Смесь кипятили и оставляли на сутки. Выпавшие темно-красные иглы отфильтровывали Из маточника вновь выпадали кристаллы с т. пл. 168°. После перекристаллизации из спирта получены желтые иглы с т. пл. 169°. Общий выход 0,2 *г* (63% от теорет.). Литературные данные: т. пл. 169—169,5° [12].

***p*-Нитрофенилгидразон метил-β-хлорвинилкетона.** К раствору 0,5 *г* *p*-нитрофенилгидразина в 15 *мл* уксусной кислоты при комнатной температуре добавляли постепенно 0,5 *г* метил-β-хлорвинилкетона. Сразу выпадал осадок *p*-нитрофенилгидразона, который через день отфильтровывали, промывали 15%-ной уксусной кислотой, водой и высушивали в вакууме над пятиокисью фосфора. Вещество представляет собой оранжевые кристаллы с т. пл. 119—120°

Найдено %: N 17,88; 17,91
$C_{10}H_{10}N_3Cl$. Вычислено %: N 17,56

Циклизация *p*-нитрофенилгидразона метил-β-хлорвинилкетона. 0,2 *г* *p*-нитрофенилгидразона нагревали в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты в течение 10 *мин*. По охлаждению раствор разбавляли трехкратным объемом воды, выпавший осадок отфильтровывали, выход 0,15 *г*; т. пл. 161—163°. После перекристаллизации из спирта — блестящие бурные иглы с т. пл. 165°. Проба смешанного плавления с 1-(*p*-нитрофенил)-3-метилпиразолом депрессии температуры плавления не дает.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза арилзамещенных пиразолов взаимодействием арил-β-хлорвинилкетонов с гидразином и замещенными гидразинами (выходы 60—90%).
2. Показано, что арил-β-хлорвинилкетоны реагируют с замещенными гидразинами однозначно, образуя только 1,3-замещенные пиразолы.
3. Показано, что *p*-нитрофенилгидразон метил-β-хлорвинилкетона с большой легкостью циклизуется в производное пиразола, что подтверждает предположение о том, что конденсация арил-β-хлорвинилкетонов с замещенными гидразинами идет через образование гидразона.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 350.
2. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин и М. Я. Карпейский, ЖОХ **26**, 595 (1956).
3. Н. К. Кочетков, Усп. хим. 25, 32 (1955).
4. L. Knorr, Ber. 28, 696 (1895); E. Buchner, C. Hachumian, Ber. **35**, 37 (1902).
5. E. Benary, Ber. **61**, 2252 (1928).
6. C. Beyer, L. Claisen, Ber. 20, 2078 (1887); L. Claisen, L. Fischer, Ber. **21**, 1135 (1888); A. Bishler, Ber. **25**, 3143 (1892); R. Auwers, W. Schmidt. Ber. **58**, 528 (1925).
7. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, ДАН **93**, 71 (1954).
8. А. А. Петров и Н. П. Сопов, ЖОХ **15**, 980 (1945).
9. B. Sjollema, Ann. **279**, 254 (1894).
10. E. Buchner, C. Hachumian, Ber. **35**, 37 (1902).
11. K. Auwers, W. Schmidt, Ber. 58, 528 (1925).
12. K. Auwers, H. Mauss, Ann. **452**, 182 (1927).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

В. П. ГЛУШКОВА и К. А. КОЧЕШКОВ

РЕАКЦИЯ ПРЯМОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ТАЛЛИЙ (ТАЛЛИРОВАНИЕ)

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 25 мая 1957 г. и на 16-ом Международном Конгрессе по чистой и прикладной химии 20 июля 1957 г., Париж

Реакция прямого замещения водорода в органических соединениях на металл или металлоид, как известно, широко развита в классических реакциях «сульфирования», «нитрования» и т. п., а также в области щелочноорганических соединений [1]. В значительно меньшей мере, за исключением области ртути, подобного рода замещение изучено при действии солей металлов. Реакция «меркурирования» была приложена к большому числу примеров и сделалась одним из основных методов получения ртутноорганических соединений [2]. На основе «аурирования», открытого в 1931 г. Харашем [3], описан ряд примеров образования $ArAuCl_2$ при действии на органические соединения солей золота. Что касается прямого введения таллия, то открывшие впервые эту реакцию Гильман и Эбот в 1943 г. [4] ограничились единственным примером таллирования дибензофурана и за истекшие с тех пор 15 лет более к этой реакции не возвращались.

Таллирование дибензофурана привело Гильмана и Эбота к ди-(4-дибензофурил)таллию (класс Ar_2TlX); реакция велась при четырехчасовом нагревании в концентрированном водном растворе при 165°. Низкий выход (9%) и жесткие условия реакции, возможно исказившие вследствие диспропорционирования первичный результат процесса, не благоприятствовали развитию метода.

Это побудило нас искать другие пути таллирования, которые привели нас к иным более успешным результатам [5]. Мы воспользовались для наших целей весьма доступными солями органических кислот трехвалентного таллия, что, во-первых, позволило вести реакцию в гораздо более мягких условиях, а во-вторых, способствовало получению более устойчивых таллийорганических соединений.

Реакцию «таллирования» мы осуществляли в следующих условиях: соль органической кислоты трехвалентного таллия (обычно мы применяли легко растворимый в органических растворителях и хорошо кристаллизующийся триизобутират [5]) смешивалась с избытком органического вещества в отсутствие растворителя и нагревалась, как правило, до 100—110° в течение 45 *мин* — 1 *ч*. Окончание реакции узнавалось при действии капли воды на взятую пробу. Соли органических кислот трехвалентного таллия легко подвергаются гидролизу (бурый осадок), полученное таллийорганическое соединение $ArTl(OOCR)_2$ подобной окраски не дает. После обычной обработки петролейным эфиром (или смесью его с серным эфиром), который удаляет избыток таллируемого вещества, таллийорганическое соединение подвергается кристаллизации. Важно отметить, что в отличие от таллирования, по Гильману [4], мы, несмотря на избыток органического вещества, во всех случаях получали соединения класса $ArTlX_2$, а не Ar_2TlX. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица

Соединения класса $ArTlX_2$ (X — остаток изомасляной кислоты), получаемые путем таллирования

Таллируемое соединение	Время реакции	Температура реакции в °C	Выход в %	Т. пл. в °C	Ориентация
Бензол	18 *ч*	100	90	221	—
Толуол	1 *ч*	110	55	—	Смесь изомеров
Нафталин	1 *ч*	115	25	209	β-Положение
Анизол	30—40 *мин*	100	44	195	*p*-Положение
Фенетол	1 *ч*	100	25	186,5	*p*-Положение
1,2-Диметоксибензол	45 *мин*	100	75	186—187	4-Положение
1,3-Диметоксибензол	45 *мин*	100	73	147—148	—
1,4-Диметоксибензол	1 *ч* 45 *мин*	95—105	54	112—113	Положения равноценны
1,3,5-Триметоксибензол	30 *мин*	100	87	117—118	Положения равноценны
Тиофен	5 *мин*	100	88	215—216	α-Положение
Ацетофенон	5 *мин*	100	45	127—128	ω, ω′-Положения
Дибензофуран	2 *ч*	110	50	206—207	*p*-Положение

Из приведенного в таблице материала следует, например, что реакция таллирования бензола идет медленно, но с превосходным выходом. Хуже таллируются нафталин и фенетол. Чрезвычайно быстро (5 *мин*) триизобутират таллия реагирует с тиофеном. Интересно, однако, подчеркнуть, что мы не наблюдали при таллировании тиофена (даже при продолжительном нагревании) вступления более одной группы $Tl(OOCR)_2$ (сравни меркурирование). Политаллирование не было констатировано нами и в других исследованных нами случаях за исключением ацетофенона. Что касается ориентации, то в отношении ориентантов первого рода имеется много общего с реакцией меркурирования (см. таблицу). Тиофен таллируется, как обычно, в α-положение; несколько неожиданным является вступление таллия в β-место в нафталине.

Реакция таллирования может быть отнесена к реакциям электрофильного замещения; она протекает по схеме

$$ArH + Tl(OOCR)_3 \rightarrow ArTl(OOCR)_2 + RCOOH.$$

Что касается более глубокой характеристики механизма реакции, то мы еще не располагаем достаточными данными в отношении соединений, содержащих метаориентанты. Мы можем отметить пока, что реакции в этом случае идут со значительно большей трудностью.

В качестве доказательства вступления таллия в то или иное положение мы использовали превращение таллийорганических соединений в соответствующие ртутноорганические соединения (по Челленджеру [6]). Кроме того, разрыв связи таллий—углерод при действии йода или брома позволил нам осуществить получение и идентификацию соответствующих галоидных соединений.

Диизобутираты класса $ArTlX_2$ представляют собой белые кристаллические вещества, в отличие от $Tl(OOCR)_3$, устойчивые к влаге воздуха, и, как видно из таблицы, иногда с довольно высокими температурами плавления, растворимые в большинстве органических растворителей, хуже всего в эфире и петролейном эфире. Таллирование является также новым методом получения таллийорганических соединений класса $ArTl(OOCR)_2$, наряду с найденным нами методом через диарилртутные соединения*.

* См. следующую статью в этом журнале.

Таким образом, мы имели возможность получить таллийорганические соединения $ArTl(OOCR)_2$ двумя независимыми методами и идентифицировать их.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Таллирование бензола. Как уже было сообщено ранее [5], взаимодействие триизобутирата таллия с избытком бензола при нагревании приводит с выходом 90% к диизобутирату фенилталлия с т. пл. 221°. Это вещество очень хорошо растворимо в пиридине, хорошо растворимо в метиловом, этиловом спирте, ацетоне, этилацетате, хлороформе: в бензоле растворимо умеренно, при нагревании растворимо хорошо; в дихлорэтане на холоду растворимо плохо и умеренно при нагревании; плохо растворимо в эфире даже при нагревании, в петролейном эфире не растворимо. В воде вещество не растворимо, при нагревании растворяется слабо. При действии сулемы на диизобутират фенилталлия в кипящем спиртовом растворе и последующем подкислении соляной кислотой получена хлористая фенилртуть с т. пл. 256°. Литературные данные: т. пл. 258° [7].

Таллирование толуола. 2,35 *г* (0,005 *мол*) триизобутирата таллия нагрето в течение одного часа до кипения с 5 *г* (0,01 *мол*) толуола; реакционная смесь оставлена в открытом сосуде для кристаллизации. На следующий день осадок отсосан и промыт петролейным эфиром. Выход кристаллического вещества с т. пл. 171—172° 1,3 *г* (55%). Температура плавления после трехкратной кристаллизации (два раза из дихлорэтана и один раз из ксилола) повысилась до 185—186°

Найдено %: Tl 43,01; 43,14
$C_{15}H_{21}TlO_4$. Вычислено %; Tl 43,50

Продукт таллирования представляет собой смесь изомеров; обработка его сулемой, в условиях, описанных в предыдущем опыте, приводит к образованию в основном хлористой *p*-толилртути с т. пл. 222° *, что указывает на преобладание в исходном диизобутирате параизомера. Литературные данные: т. пл. 238,5° [7].

Таллирование нафталина. 4,65 *г* триизобутирата таллия нагрето с 8 *г* нафталина (шестикратный избыток) в течение одного часа при 112—115°. На следующий день затвердевшая масса была обработана эфиром. Нерастворившаяся часть весит 2,7 *г*. После перекристаллизации ее из дихлорэтана т. пл. 209° (1.25 *г*; выход 25%).

Найдено %: Tl 40,53; 39,80
$C_{18}H_{21}TlO_4$. Вычислено %: Tl 40,40

Смешанная проба этого вещества с заведомым диизобутиратом β-нафтилталлия, полученным иным путем (см. следующую статью) без депрессии**.

Реакция диизобутирата в обычных условиях с сулемой приводит к образованию хлористой β-нафтилртути (т. пл. 270°)*** [7].

Таллирование анизола. Нами было описано ранее, что при реакции триизобутирата таллия с избытком анизола после нагревания на водяной бане в течение 30—40 *мин* с выходом 44% образуется диизобутират *p*-анизилталлия с т. пл. 195°, идентичный полученному нами диизобутирату из ди-*p*-анизилртути и триизобутирата таллия (т. пл. 196°). Диизобутират *p*-анизилталлия очень хорошо растворим в пиридине, хорошо растворим в метиловом спирте, несколько хуже — в этиловом спирте (раствор темнеет); умеренно растворим на холоду в этилацетате и хлороформе, значительно лучше — при нагревании: плохо растворим в ацетоне, при нагревании — лучше. В бензоле, дихлорэтане и четыреххлористом

* Температура плавления хлористой *m*-толилртути 160°, хлористой *o*-толилртути 146°.
** Температура плавления диизобутирата α-нафтилталлия 183—184°.
*** Температура плавления хлористой α-нафтилртути 193° [7].

углероде диизобутират-*p*-анизилталлия плохо растворим на холоду, умеренно — при нагревании. В серном, петролейном эфире и воде не растворим. При 15-минутном нагревании до кипения 0,5 *г* диизобутирата *p*-анизилталлия (в 12 *мл* метанола) с 0,7 *г* бромной ртути (в 5 *мл* метанола) и последующем разложении бромистоводородной кислотой получено 2 *г* осадка с постоянной т. пл. 250—250,5° (кристаллизация из бензола).

Найдено %: Br 20,82 (по Степанову)
C_7H_7BrHgO. Вычислено %: Br 20,67

Поскольку в литературе [8] приведена заниженная температура плавления бромистой *p*-анизилртути (187°), мы специально получили ее двумя независимыми путями: 1) при нагревании 0,41 *г* (кратно 1 *мол*) ди-*p*-анизилртути с 0,36 *г* (кратно 1 *мол*) бромной ртути в спирту (125 *мл*) образуется 0,65 *г* осадка с т. пл. 249—250° (из бензола); 2) 0,41 *г* ди-*p*-анизилртути и 0,37 *г* (кратно 1 *мол*) диизобутирата ртути нагрето в течение получаса до кипения в 60 *мл* ацетона. После отгонки ацетона, обработки водно-спиртовым раствором бромистого натрия, отсасывания, промывания водой, затем спиртом, полученный осадок плавился при 249—250° (кристаллизация из ацетона). Смешанная проба этих двух препаратов бромистой *p*-анизилртути, а также препарата, полученного из диизобутирата *p*-анизилталлия, без депрессии.

Таллирование фенетола. 5 *г* триизобутирата таллия нагрето в течение часа на водяной бане с 6 *г* фенетола (избыток); на следующий день осадок отсосан и промыт петролейным эфиром. Выход диизобутирата *p*-фенетилталлия 1,2 *г* (23%). После перекристаллизации из дихлорэтана с добавлением петролейного эфира т. пл. 186,5°.

Найдено %: Tl 40,93 40,63
$C_{16}H_{23}TlO_5$. Вычислено %: Tl 40,88

При взаимодействии диизобутирата с сулемой в обычных условиях получена хлористая *p*-фенетилртуть с т. пл. 244°. В литературе температура плавления хлористой *p*-фенетилртути 249° [7].

Диизобутират фенетилталлия — белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, очень хорошо растворимое в пиридине и метиловом спирте, несколько хуже в этиловом спирте и хлороформе, умеренно растворимое в этилацетате; в ацетоне, бензоле и дихлорэтане, растворяется плохо на холоду, лучше — при нагревании; плохо растворим в четыреххлористом углероде, эфире и петролейном эфире.

Таллирование 1,2-диметоксибензола. При нагревании на кипящей водяной бане (всего в течение 45 *мин*) 4,65 *г* (0,01 *мол*) триизобутирата таллия с 4 *г* 1,2-диметоксибензола (избыток 150%) через 10 *мин* происходит полное растворение, через последующие 10—15 *мин* вся реакционная масса закристаллизовывается. На другой день осадок отсосан и промыт петролейным эфиром. Выход 3,65 *г* (75%), т. пл. 186—187° (после перекристаллизации из дихлорэтана т. пл. 188°)

Найдено %: Tl 39,77; 39,47
$C_{16}H_{23}TlO_6$. Вычислено %: Tl 39,61

Полученный диизобутират представляет собой белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, хорошо растворимое в хлороформе, метиловом и этиловом спирте (в последнем случае небольшой алкоголиз) и пиридине; хорошо растворимо при нагревании в этилацетате и бензоле, несколько хуже — в дихлорэтане; плохо — в ацетоне и четыреххлористом углероде; не растворимо в эфире и петролейном эфире.

Для определения места вступления таллия в ядро была проведена реакция с йодом: 5,7 *г* (0,011 *мол*) вышеописанного диизобутирата обрабо-

тано 2,9 *г* (0,011 *мол*) йода в хлороформе. На следующий день реакционная масса обработана сернистой кислотой (обесцвечивание). После фильтрования, экстракции петролейным эфиром, промывания экстракта 5%-ным раствором соды, водой, высушивания хлористым кальцием, отгонки растворителя, охлаждения маслообразного остатка льдом получено 2,4 *г* кристаллического вещества с т. пл. 34—35°. 1,2-диметокси-4-йодбензол по литературным данным имеет т. пл. 34—35° [9].

Таким образом доказано, что при таллировании таллий вступает в 1,2-диметоксибензол в положение 4.

Таллирование 1,3-диметоксибензола. При нагревании в течение 45 *мин* на кипящей водяной бане 4,65 *г* (кратно 1 *мол*) триизобутирата таллия с 2,5 *г* (двойной избыток) 1,3-диметоксибензола и обработки по охлаждении смесью эфира и петролейного эфира (1 : 1) нерастворившийся осадок отсосан, промыт петролейным эфиром. Выход 3,8 *г* (73%) вещества с т. пл. 147—148° (после перекристаллизации из бензола с добавкой петролейного эфира температура плавления не изменялась).

Найдено %: Tl 39,59; 39,56
$C_{16}H_{23}TlO_6$. Вычислено %: Tl 39,61

Полученный диизобутират — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в хлороформе, дихлорэтане, пиридине и несколько хуже — в четыреххлористом углероде, в котором значительно лучше растворяется при нагревании, чем на холоду; в метиловом, этиловом спирте, ацетоне и этилацетате лучше растворяется при нагревании (легкое побурение); в петролейном эфире и эфире не растворяется (в последнем случае легкое побурение).

Таллирование 1,4-диметоксибензола. После нагревания 2,5 *г* (избыток 90%) 1,4-диметоксибензола с 4,65 *г* триизобутирата таллия в течение 1 *ч* 45 *мин* при 95—105°, обработки на следующий день закристаллизовавшейся массы смесью эфира и петролейного эфира (1 : 1), промывания нерастворившейся части петролейным эфиром получено 2,8 *г* (54%) вещества с т. пл. 104—106°. После перекристаллизации из бензола с добавлением петролейного эфира т. пл. 112—113° (2,2 *г*, 43%).

Найдено %: Tl 39,35; 39,10
$C_{16}H_{23}TlO_6$. Вычислено %: Tl 39,61

Диизобутират представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в метиловом спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, дихлорэтане, четыреххлористом углероде и пиридине, он также хорошо растворяется в этилацетате и этиловом спирте (слабый алкоголиз); плохо растворяется в эфире и петролейном эфире.

Таллирование 1,3,5-триметоксибензола. 0,7 *г* 1,3,5-триметоксибензола (т. пл. 49° после перегонки с водяным паром и кристаллизации из петролейного эфира), взятого в 70 %-ном избытке, смешано с 1,4 *г* триизобутирата таллия. Смесь нагрета в течение получаса на кипящей водяной бане. Получившаяся однородная вязкая жидкость при охлаждении не закристаллизовалась. После прибавления петролейного эфира получено белое кристаллическое вещество с т. пл. 108—109° в количестве 1,4 *г* (87,5%). После перекристаллизации из четыреххлористого углерода с добавлением петролейного эфира т. пл. 117—118°, которая при дальнейшей кристаллизации из смеси тех же растворителей не менялась. Вещество хранилось в эксикаторе над серной кислотой (на воздухе слабый гидролиз).

Найдено %: Tl 37,13; 37,31
$C_{17}H_{25}TlO_7$. Вычислено %: Tl 37,43

Диизобутират 1,3,5-триметоксифенилталлия представляет собой вещество чуть кремового цвета; оно очень хорошо растворимо в метаноле, эти-

ловом спирте, бензоле, дихлорэтане, хлороформе, этилацетате и пиридине, плохо — в четыреххлористом углероде на холоду, лучше — при нагревании и очень плохо — в серном и петролейном эфире.

Таллирование тиофена. Как уже было нами сообщено вкратце ранее [5], тиофен таллируется триизобутиратом таллия с большой легкостью (5 *мин* при нагревании на водяной бане, выход 88%). Диизобутират α-тиенилталлия — белое кристаллическое вещество с т. пл. 215—216°*, смешанная проба с диизобутиратом α-тиенилталлия, полученным из ди-α-тиенилртути и триизобутирата таллия с т. пл. 215—216° (без депрессии). Вещество очень хорошо растворимо в метиловом спирте, пиридине и этилацетате, несколько хуже — в этиловом спирте и ацетоне (в последних двух случаях пожелтение раствора). При растворении диизобутирата в хлороформе, дихлорэтане и четыреххлористом углероде (в которых он довольно хорошо растворим) остается легкая муть. В эфире и петролейном эфире вещество не растворяется. Вступление таллия в α-положение доказывалось реакцией с бромной ртутью, причем образовывалась бромистая α-тиенилртуть [5].

Таллирование ацетофенона. 4,65 *г* (0,01 *мол*) триизобутирата таллия нагрето в течение 5 *мин* с 4,5 *г* (избыток) ацетофенона при температуре ~100°. На следующий день выпавший осадок отсосан, промыт петролейным эфиром. Выход 2 *г* (45,5%), т. пл. 127—128°. Вещество анализировано без перекристаллизации, которая не удается.

Найдено %: Tl 46,04
$C_{24}H_{34}Tl_2O_9$. Вычислено %: Tl 46,68

Определение числа кислотных групп дало 3,96.

Полученный тетраизобутират диталлийфенацилидена — белое кристаллическое вещество, не очень устойчивое на воздухе, устойчивое при хранении в эксикаторе над серной кислотой; оно очень хорошо растворимо в метиловом спирте и пиридине, несколько хуже — в хлороформе, очень хорошо растворяется при нагревании в дихлорэтане, однако обратно выделить вещество из этих растворителей не удается; в этиловом спирте, ацетоне и этилацетате — слегка разлагается (побурение); не растворимо в бензоле, четыреххлористом углероде, эфире и петролейном эфире.

Вещество было подвергнуто действию брома по связи таллий—углерод следующим образом: к 1,3 *г* брома, растворенного в 2 *г* бромистого калия в 5 *мг* воды, постепенно присыпался вышеописанный тетраизобутират (2 *г*), при этом на дне сосуда начинает появляться красноватое масло. Реакционная масса обработана раствором сернистой кислоты и проэкстрагирована эфиром. Эфирный слой после промывания и сушки, как обычно, подвергся испарению. После продолжительного стояния масло закристаллизовалось (т. пл. 35°). По литературным данным, т. пл. ω, ω′-дибромацетофенона 35—36° [10].

Таллирование дибензофурана. Таллирование дибензофурана, протекающее при взаимодействии триизобутирата таллия с избытком дибензофурана и приводящее к диизобутирату дибензофурилталлия (т. пл. 204—205°), вследствие отличия наших данных от данных Гильмана [4], описано подробнее отдельно.

ВЫВОДЫ

1. Впервые описано таллирование органических соединений солями органических кислот трехвалентного таллия, приводящее к образованию $ArTlX_2$, где X — остаток органической кислоты.

---

* Температура плавления диизобутирата α-тиенилталлия равна 215—216° (а не 209—210°, как напечатано ошибочно ранее [5]).

2. Таллирование, идущее с хорошими выходами и в мягких условиях, было приложено к бензолу, толуолу, нафталину, анизолу, фенетолу, 1,2-диметоксибензолу, 1,3-диметоксибензолу, 1,4-диметоксибензолу, 1,3,5-триметоксибензолу, тиофену, ацетофенону и дибензофурану.

3. Отмечены особенности ориентации при таллировании и затрудненность процесса политаллирования.

4. Таллирование наряду с найденной нами* реакцией между диарилртутью и солями органических кислот трехвалентного таллия является новым методом синтеза соединений класса $ArTlX_2$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
12. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Кочешков и Т.В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, Изд. АН СССР, М.-Л., 1949, стр. 56, 172, 313.
2. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 27.
3. M. S. Kharasch, H. S. Isbell, J. Am. Chem. Soc. 53, 3053 (1931); M. S. Kharasch, T. M. Beck, J. Am. Chem. Soc. 56, 2057 (1934).
4. H. Gilman, R. K. Abbott jr., J. Am. Chem. Soc. 65, 122 (1943).
5. В. П. Глушкова и К. А. Кочешков, ДАН 103, 615 (1955); В. П. Глушкова и К. А. Кочешков, ДАН 116, №2 (1957).
6. F. Challenger, A. V. Richards, J. Chem. Soc. 1934, 408.
7. А. Н. Несмеянов, ЖРХО 61, 1393 (1929).
8. Ф. Уитмор, Органические соединения ртути, перев. с англ., ОНТИ, 1938, стр. 215.
9. Beilsteins, Handbuch. d. Organischen Chemie, Bd. 6. s. 787.
10. I. Heilborn, H. M. Bunbury, Dictionary of Organic Compounds, London, 1946, p. 362.

* См. следующую статью в этом номере журнала.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

В. П. ГЛУШКОВА и К. А. КОЧЕШКОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАРИЛРТУТИ С СОЛЯМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ, КАК МЕТОД СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ КЛАССА $ArTlX_2$

Доклад на общем собрании отделения химических наук АН СССР 25 мая 1957 г. и на 16-ом Международном Конгрессе по чистой и прикладной химии 20 июля 1957 г., Париж

Класс таллийорганических соединений $ArTlX_2$, где X—галоид, является одним из наименее изученных. Причиной тому было, во-первых, отсутствие удобных методов их получения*, во-вторых, относительная их нестойкость (склонность к диспропорционированию или разложению в иных направлениях). Что касается вопроса о методах синтеза, то здесь практически можно было указать на единственный метод Челленджера [1], связанный с последовательностью следующих реакций: 1) получения магнийорганических соединений; 2) получения борорганических кислот, 3) взаимодействия последних с галоидными солями трехвалентного таллия согласно уравнению:

$$C_6H_5B(OH)_2 + TlX_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5TlX_2 + HX + H_3BO_3 \quad (1)$$

Таким образом, процесс получения $ArTlX_2$ являлся трехстадийным, если даже не считать дополнительную обработку арилборных кислот для получения соединений с заместителями в ароматическом ядре.

В дальнейшем метод Челленджера был приложен Несмеяновым, Мельниковым и сотрудниками [2] к различным объектам и дополнен вспомогательным приемом [3] (поскольку он исходил из уже готовых таллийорганических соединений), основанным на реакции, обратной диспропорционированию. Упомянутые авторы описали ряд таллийорганических соединений $ArTlX_2$ (X—галоид), окрашенных в желтый, оранжевый или темно-бурый цвета**, не устойчивых к действию света, склонных к реакциям $2RTlX_2 \rightleftarrows R_2TlX + TlX_3 \rightarrow TlX_4 + 2RX$, загрязненных примесями неорганических солей таллия (не могущих быть удаленными при кристаллизации), усиливающих интенсивность своей окраски при обработке их эфиром и т. д.

Наш успешный опыт работы [5] с солями органических кислот металлов применительно к области металлоорганической химии побудил нас воспользоваться солями органических кислот трехвалентного таллия для целей синтеза таллийорганических соединений класса $ArTlX_2$ [4]. Мы полагали, что замена галоида на остаток органической кислоты создаст ряд синтетических удобств и приведет к более устойчивым соединениям.

Метод синтеза $ArTl(OOCR)_2$ мы основали на реакции взаимодействия вполне доступных солей органических кислот трехвалентного таллия

* См. предыдущее сообщение в этом номере журнале.
** По Челленджеру и Паркеру [1] двухлористый фенилталлий бесцветен.

с также весьма доступными, благодаря методу Несмеянова [6], диарилртутными соединениями*.

Реакция гладко протекает по уравнению:

$$Ar_2Hg + Tl(OOCR)_3 \rightarrow ArTl(OOCR)_2 + ArHgOOCR. \quad (2)$$

Описанные ранее в литературе [7—10] случаи взаимодействия диарилртутных или диалкилртутных соединений с треххлористым таллием приводили к классу Ar_2TlX; таким образом приведенное в уравнении (2) течение процесса наблюдалось нами впервые.

Реакция осуществляется следующим образом: эквивалентные количества диарилртути и соли трехвалентного таллия** смешиваются в хлороформенном растворе и нагреваются недолго до кипения растворителя. Признак завершения процесса — исчезновение соли таллия; получаемое соединение водой заметно не гидролизуется, соли органических кислот трехвалентного таллия дают, как известно, с водой бурое окрашивание, вследствие образования окиси таллия. Для завершения реакции смесь оставляют до следующего дня. В первую очередь выпадают $ArTl(OOCR)_2$, ртутноорганическое соединение остается в растворе. Выходы $ArTl(OOCR)_2$ — от 50 до 90%.

Реакция была проведена на ряде примеров с получением диизобутирата фенилталлия (т. пл. 221°), диизобутирата *p*-толилталлия (т. пл. [illegible]), диизобутирата α-нафтилталлия (т. пл. 184°), диизобутирата β-нафтилталлия (т. пл. 209°), диизобутирата α-тиенилталлия (т. пл. 215°), диизобутирата *p*-хлорфенилталлия (т. пл. 229°) и диизобутирата *p*-бромфенилталлия (т. пл. [illegible]). Как можно видеть, температуры плавления являются довольно высокими (однако ниже, чем у соответствующих соединений класса $Ar_2TlOOCR$).

Полученные нами впервые соединения класса $ArTl(OOCR)_2$ являются устойчивыми, не склонны к диспропорционированию или иному разложению и заметному гидролизу, растворимыми в большинстве органических растворителей, легко кристаллизующимися и, в отличие от данных Несмеянова, Мельникова для $ArTlX_2$ (X — галоид), бесцветными веществами. С целью показать, что окраска не зависит от наличия галоида в анионе, а, вероятно, является следствием примененного ими метода получения в водной среде и с участием галоидных солей таллия, мы в мягких условиях и разными способами провели замену остатка органической кислоты в $ArTl(OOCR)_2$ на галоид и не получили окрашенных соединений.

Следует отметить, что реакцией между диарилртутью и солями органических кислот трехвалентного таллия, взятых в соотношении 2 : 1 *мол*, можно успешно получать [4] таллийорганические соединения класса $Ar_2Tl(OOCR)$

$$2Ar_2Hg + Tl(OOCR)_3 \rightarrow Ar_2TlOOCR + 2ArHgOOCR. \quad (3)$$

Исходя из $Ar_2TlOOCR$ и солей трехвалентного таллия, можно также легко придти к $ArTl(OOCR)_2$ (4)

$$Ar_2TlOOCR + Tl(OOCR)_3 \rightarrow 2ArTl(OOCR)_2 \quad (4)$$

В литературе [11] описаны полученные другим методом из Ar_2TlBr, окиси серебра и органической кислоты некоторые таллийорганические соли класса $Ar_2TlOOCR$. Так как получение их велось обычно в присутствии избытка органической кислоты, большая часть их описана в виде кислых солей.

---

* Симметризацию ArHgX мы в некоторых случаях проводили при помощи боргидрида натрия.

** Удобно пользоваться триизобутиратом таллия, но применимы соли и других органических кислот.

В предыдущем сообщении* описан еще один метод получения таллийорганических соединений класса $ArTl(OOCR)_2$, а именно: путем прямого «таллирования» органических соединений. Поскольку в обоих случаях мы выходим двумя независимыми путями к представителям одного и того же класса соединений, мы имеем возможность провести их идентификацию. Получение триизобутирата таллия, применяемого нами в качестве исходного вещества, описано нами ранее [4]. Получаемые нами в качестве побочного продукта соли ArHgOOCR переводились нами обычным путем в соответствующие хлориды и в таком виде идентифицировались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диизобутират фенилталлия. Дифенилртуть и триизобутират таллия, как уже было предварительно нами сообщено [4], взятые в молярных соотношениях, вступают в реакцию в хлороформенном подогретом растворе, образуя через полчаса диизобутират фенилталлия, т. пл. 221—222° (выход 87,9%), наряду с изобутиратом фенилртути, которая легко отделяется. Диизобутират фенилталлия после кипячения в спиртовом растворе с сулемой и подкисления соляной кислотой дает хлористую фенилртуть с т. пл. 258°. Литературные данные: т. пл. 258° [6].

Изобутират дифенилталлия. Как уже предварительно нами сообщено [4], дифенилртуть (2 *мол*) и триизобутират таллия (1 *мол*) взаимодействуют в хлороформенном растворе с образованием изобутирата дифенилталлия с т. пл. 241° (из дихлорэтана). Изобутират дифенилталлия устойчив на воздухе, в воде не растворим, очень хорошо растворим в пиридине, хорошо растворим в метиловом спирте, несколько хуже — в этиловом. Изобутират умеренно растворим в этилацетате; лучше — при нагревании, плохо растворим в бензоле, ацетоне, хорошо — при нагревании; плохо растворим в дихлорэтане, умеренно — при нагревании; не растворим в четыреххлористом углероде и петролейном эфире даже при нагревании. При действии на изобутират сулемы, в условиях предыдущего опыта, образуется хлористая фенилртуть.

Диизобутират *p*-толилталлия. 4,65 *г* (0,01 *мол*) триизобутирата таллия в 8 *мл* хлороформа смешано с суспензией 3,82 *г* (0,01 *мол*) ди-*p*-толилртути в 15 *мл* хлороформа, все практически перешло в раствор, который профильтрован и оставлен до следующего дня. После испарения примерно половины растворителя образовавшийся осадок отсосан и промыт петролейным эфиром; выход 2,05 *г* (43,7%) после перекристаллизации из дихлорэтана вещество имело т. пл. 199,5—200°

Найдено %: Tl 43,78; 43,50
$C_{18}H_{21}TlO_4$. Вычислено %: Tl 43,49

Диизобутират *p*-толилталлия — белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, очень хорошо растворимое в пиридине, хорошо — в метиловом, этиловом спирте, ацетоне и хлороформе, несколько хуже — в этилацетате. В бензоле, четыреххлористом углероде и дихлорэтане плохо растворимо на холоду, умеренно — при нагревании; в эфире, петролейном эфире и воде не растворимо. При взаимодействии с сулемой в обычных условиях в спиртовом растворе диизобутират *p*-толилталлия дает хлористую *p*-толилртуть с т. пл. 233°. Литературные данные: т. пл. 238—239° [6].

Изобутират ди-*p*-толилталлия. 2,35 *г* (0,005 *мол*) триизобутирата таллия, растворенного при нагревании в 6 *мл* хлороформа, прибавлены к 3,82 *г* (0,01 *мол*) ди-*p*-толилртути, суспендированной в 10 *мл* хлороформа при этом часть осадка перешла в раствор. Реакционная смесь нагрета до полного растворения осадка, оставлена охлаждаться, выпавший осадок

* См. настоящий журнал, стр. 1186.

отсосан и промыт петролейным эфиром; выход 1,8 *г* (76%). После перекристаллизации из дихлорэтана температура плавления изобутирата ди-*p*-толилталлия 244—244,5° (с разложением)

Найдено %: Tl 42,87; 42,91
$C_{18}H_{21}TlO_2$. Вычислено %: Tl 43,13

Изобутират представляет собой белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе; оно очень хорошо растворимо в пиридине и метаноле, довольно хорошо — в хлороформе, хорошо — при нагревании в дихлорэтане, несколько хуже растворимо при нагревании в этиловом спирте и ацетоне и плохо даже при нагревании в этилацетате, бензоле, четыреххлористом углероде, эфире и петролейном эфире. Изобутират при реакции в обычных условиях с сулемой образует хлористую *p*-толилртуть.

Диизобутират α-нафтилталлия. 4,65 *г* (0,01 *мол*) триизобутирата таллия растворено в 7 *мл* хлороформа и прилито к суспензии 4,54 *г* (0,01 *мол*) ди-α-нафтилртути в 10 *мл* того же растворителя. Реакционная смесь нагрета до полного растворения осадка. Из охлажденного раствора после некоторого испарения растворителя выпали кристаллы, которые были отсосаны и промыты петролейным эфиром; выход 4,2 *г*. После перекристаллизации из четыреххлористого углерода т. пл. 183—184° (2,4 *г*; 47,5%).

Найдено %: Tl 39,92; 39,86
$C_{18}H_{21}TlO_4$. Вычислено %: Tl 40,40

Диизобутират α-нафтилталлия — белое кристаллическое вещество устойчивое на воздухе; оно очень хорошо растворимо в метиловом и этиловом спиртах (легкий алкоголиз), очень хорошо растворимо в этилацетате, ацетоне, хлороформе, бензоле, дихлорэтане и пиридине, хуже растворимо в четыреххлористом углероде и не растворимо в эфире и петролейном эфире. Диизобутират α-нафтилталлия при реакции в обычных условиях с сулемой образует хлористую α-нафтилртуть с т. пл. 190°. Литературные данные: т. пл. 191° [6].

Диизобутират β-нафтилталлия. 2,33 *г* (0,005 *мол*) триизобутирата таллия в 8 *мл* хлороформа смешано с 2,27 *г* (0,005 *мол*) ди-β-нафтилртути, суспендированной в 10 *мл* того же растворителя. Реакционная смесь нагрета до кипения, затем ей было дано охладиться; осадок отсосан. Выход 2,3 *г* (91%); т. пл. 205—206°. После перекристаллизации из дихлорэтана т. пл. 209—210°

Найдено %: Tl 40,22; 40,16
$C_{18}H_{21}TlO_4$. Вычислено %: Tl 40,39

Диизобутират β-нафтилталлия — белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, очень хорошо растворимое в пиридине, довольно хорошо растворимое при нагревании в метиловом спирте, ацетоне, этилацетате, бензоле, хлороформе и дихлорэтане и плохо — на холоду; плохо растворимо в эфире, петролейном эфире, четыреххлористом углероде. В этиловом спирте имеет место слабый алкоголиз, так как раствор несколько желтеет. Присутствие в маточнике эквивалентного количества изобутирата β-нафтилртути было доказано переведением его в хлористую β-нафтилртуть; т. пл. 269—270°. Литературные данные: т. пл. 270° [6].

Диизобутират *p*-анизилталлия. При нагревании эквимолекулярных количеств ди-*p*-анизилртути и триизобутирата таллия в среде хлороформа, как уже было нами предварительно сообщено [4], образуется с выходом 65% диизобутират *p*-анизилталлия с т. пл. 196° (из дихлорэтана). Как было отмечено [4], при взаимодействии диизобутирата с сулемой в обычных условиях образуется хлористая *p*-анизилртуть.

Изобутират ди-*p*-анизилталлия. 2,35 *г* (0,005 *мол*) триизобутирата таллия в 10 *мл* хлороформа было прилито к суспензии 4,15 *г* (0,01 *мол*) ди-*p*-анизилртути в 10 *мл* того же растворителя и нагрето до полного растворения осадка. После некоторого испарения растворителя на холоду

выкристаллизовавшийся осадок отсосан, промыт петролейным эфиром, перекристаллизован из дихлорэтана; получено 2 *г* (66%) вещества с т. пл. 246°. После повторной кристаллизации из того же растворителя т. пл. 252°

Найдено %: Tl 39,70; 39,62
$C_{18}H_{21}TlO_4$. Вычислено %: Tl 40,40

Изобутират ди-*p*-анизилталлия — белое вещество, устойчивое на воздухе, очень хорошо растворимое в пиридине; умеренно — на холоду и значительно лучше при нагревании в хлороформе и дихлорэтане; умеренно растворимо при нагревании в метиловом и этиловом спирте и плохо в прочих растворителях, как то: бензол, ацетон, этилацетат, четыреххлористый углерод, эфир и петролейный эфир. При кипячении изобутирата со спиртовым раствором сулемы, как это было отмечено нами ранее [4], имеет место образование хлористой *p*-анизилртути.

Диизобутират α-тиенилталлия. 4,2 *г* (0,009 *мол*) триизобутирата таллия в 10 *мл* хлороформа слито с 3,4 *г* (0,009 *мол*) ди-α-тиенилртути в 30 *мл* того же растворителя. Смесь была нагрета до кипения для полного растворения и раствор профильтрован. После частичного испарения хлороформа выпал осадок, который был отсосан и промыт петролейным эфиром, выход 2,8 *г* (67,3%); температура плавления после перекристаллизации из дихлорэтана 216—217°

Найдено %: Tl 44,71; 44,32
$C_{12}H_{17}O_4STl$. Вычислено %: Tl 44,25

Диизобутират α-тиенилталлия — белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, очень хорошо растворимое в метиловом спирте, этилацетате, хлороформе, дихлорэтане, четыреххлористом углероде, бензоле и пиридине (остается небольшая муть); в этиловом спирте и ацетоне растворяется хорошо с легким пожелтением; не растворяется в эфире и петролейном эфире.

Диизобутират *p*-хлорфенилталлия. 4,65 *г* (0,01 *мол*) триизобутирата таллия в 15 *мл* хлороформа прилито к 4,25 *г* (0,01 *мол*) ди-*p*-хлорфенилртути, взмученной в 15 *мл* того же растворителя (при сливании растворов ди-*p*-хлорфенилртуть начинает переходить в раствор; оставшийся небольшой осадок растворяется при нагревании). После некоторого испарения хлороформа выпавший осадок был отсосан и промыт петролейным эфиром. После перекристаллизации из дихлорэтана получено 3 *г* вещества с т. пл. 229° с разложением и 0,6 *г* вещества с т. пл. 224—225°; выход кристаллизованного продукта 73,5%

Найдено %: Tl 41,15; 41,21
$C_{14}H_{18}TlO_4Cl$. Вычислено %: Tl 41,67

Диизобутират *p*-хлорфенилталлия — белое вещество, хорошо растворимое в пиридине, метиловом и этиловом спирте; хорошо растворяется при нагревании и плохо — на холоду в бензоле, этилацетате, хлороформе, дихлорэтане и четыреххлористом углероде; плохо растворимо в эфире и петролейном эфире даже при нагревании.

Дихлорид *p*-хлорфенилталлия. При растворении 1 *г* диизобутирата *p*-хлорфенилталлия в 25 *мл* метанола, прибавлении избытка водного аммиака, получасовом стоянии, последующем разбавлении водой образовавшийся осадок отсосан и промыт водой (0,8 *г*); он был взмучен затем в 12 *мл* метанола и к нему прибавлено рассчитанное количество спиртового раствора хлористого водорода. Получено 0,65 *г* дихлорида *p*-хлорфенилталлия белого цвета с т. пл. 252° (не перекристаллизован; вещество плохо растворяется в обычных органических растворителях, а при нагревании разлагается в них).

Найдено %: Tl 52,07; 52,79
$C_6H_4TlCl_3$. Вычислено %: Tl 52,78

По литературным данным, лимонно-желтое вещество с т. пл. до 250° [2].

Диизобутират *p*-бромфенилталлия. При взаимодействии эквимолекулярных количеств ди-*p*-бромфенилртути и триизобутирата таллия в хлороформенном растворе получается, как нами предварительно сообщено [4], с выходом 50% диизобутират *p*-бромфенилталлия с т. пл. 219° (с разложением). Диизобутират представляет собой белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе. Вещество очень хорошо растворимо в пиридине, хорошо растворимо в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, этилацетате, хлороформе; в дихлорэтане и четыреххлористом углероде, плохо растворимо на холоду, умеренно — при нагревании; в бензоле, плохо растворимо на холоду, хорошо — при нагревании, не растворимо в эфире, петролейном эфире и воде.

Дихлорид *p*-бромфенилталлия. При обработке диизобутирата *p*-бромфенилталлия спиртовым раствором хлористого водорода, как нами предварительно было указано [4], образуется дихлорид *p*-бромфенилталлия — белое кристаллическое вещество с т. пл. 261° (из этилацетата). По литературным данным, желто-оранжевые кристаллы с т. пл. 262—263° [2].

ВЫВОДЫ

1. Найден новый метод синтеза таллийорганических соединений класса $ArTlX_2$, основанный на взаимодействии диарилртути с солями органических кислот трехвалентного таллия.

2. Впервые получены и охарактеризованы соединения класса $ArTlX_2$, где X — остаток органической кислоты, на примере диизобутиратов фенилталлия, *p*-толилталлия, α-нафтилталлия, β-нафтилталлия, α-тиенилталлия, *p*-хлорфенилталлия, *p*-бромфенилталлия и *p*-анизилталлия.

3. Показано, что при реакции между диарилртутью и солями трехвалентного таллия, взятых в соотношениях 2 : 1 *мол*), могут быть гладко получены соединения $Ar_2TlOOCR$.

4. Показано, что реакция между соединениями класса $Ar_2TlOOCR$ и $Tl(OOCR)_3$ приводит к получению $ArTl(OOCR)_2$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
12. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Challenger, B. Parker, J. Chem. Soc. 1931, 1462.
2. С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева, ЖОХ 5, 1455 (1935); Н. Н. Мельников, М. С. Рокицкая, ЖОХ 7, 1472 (1937).
3. Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева, ЖОХ 5, 1786 (1935).
4. В. П. Глушкова и К. А. Кочешков, ДАН 103, 615 (1955); ДАН, 116, № 2 (1957).
5. М. М. Надь и К. А. Кочешков, ЖОХ 12, 409 (1942); Е. М. Панов и К. А. Кочешков, ДАН 85, 1037, 1293 (1952); Изв. АН СССР, ОХН 1955, 711, 718; Е. М. Панов, В. И. Лодочников а и К. А. Кочешков, ДАН 111, 1042 (1956).
6. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, М.—Л., 1946, стр. 75.
7. A. E. Goddard, D. Goddard, Ogranometallic compounds, p. I (Newton Friend, A textbook of Inorganic Chemistry, 11), London, 1928, стр. 242.
8. Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 445.
9. А. Н. Несмеянов и Т. А. Кудрявцева, Уч. зап. МГУ, вып. 151, кн. 8 стр. 57 (1951).
10. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Р. И. Шепелева, Уч. зап. МГУ, вып. 132, кн. 7, стр. 39 (1950).
11. A. E. Goddard, J. Chem. Soc. 1923, 1161.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

В. Ф. МИРОНОВ и Н. А. ПОГОНКИНА

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В α- И γ-ПОЛОЖЕНИЯХ ОТНОСИТЕЛЬНО АТОМА КРЕМНИЯ

В предыдущей работе [1] было установлено, что в реакциях с KJ хлор в α-хлорметилтриметилсилане (I) значительно более подвижен, чем в γ-хлорпропилтриметилсилане (II). В настоящем исследовании мы попытались сравнить в ряде других реакций относительную реакционноспособность соединения типа $R_3Si(CH_2)_nX$, где $n = 1$ и 3, а X — разнообразные функциональные группы: — Cl;—SCN;—$N(C_2H_5)_2$ и—O_2CCH_3.

С этой целью смесь равных (по 0,3 *мол*) количеств α- и γ-хлоридов (I) и (II) вводилась в реакцию с 0,3 *мол* NaSCN. В результате оказалось, что в реакцию вошел в основном α-хлорид (I), а γ -хлорид (II) возвратился почти весь неизмененным

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl + NaSCN \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2SCN + (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl,$$

т. е. в этой реакции галоген в α-хлориде (I) оказался более реакционноспособен, чем в γ-хлориде (II), что полностью совпадает с результатами и выводами, полученными в аналогичной реакции этих же соединений (I) и (II) с KJ. Иные результаты были получены при использовании в подобных условиях калийацетата. При этом обнаружилось, что γ-хлорида (II) вошло в реакцию 75%, а α-хлорида (I) — 54,7%. Далее, соответствующего γ-ацетата получено было 48%, а α-ацетата 33,4%. Следовательно, в реакции с KO_2CCH_3 γ-хлорид (II) оказался несколько более реакционноспособным, чем α-хлорид (I). Объяснением такого результата может служить, вероятно, другой механизм реакции, чем в случае взаимодействия α-и γ-хлоридов (I) и (II) с KJ или с NaSCN.

Различная реакционная способность α- и γ-хлоридов проявляется и в их реакциях с хинолином. Если α-хлориды, правда, в незначительной степени, но дегидрохлорируются хинолином [2], то γ-хлориды такие, как $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$; $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$ и $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH(CH_3)$-$CH_2Cl$, хинолином не дегидрохлорируются вовсе. При попытке отщепить HCl от тетразамещенных γ-хлоридов спиртовой щелочью обнаружилось, что и щелочью они не дегидрохлорируются, а образуют простые эфиры, которые можно также получить, обрабатывая эти же γ-хлориды алкоголятами натрия:

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow[\text{NaOR}]{\text{NaOH + ROH}} (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OR.$$

Следует заметить, что вторичные α-хлориды ($R_3SiCHClCH_3$) в подобных условиях дегидрохлорируются [3] и образуют $R_3SiCH{=}CH_2$, в чем мы лишний раз убедились, обработав смесь $(CH_3)_3SiCHClCH_3$ и $(CH_3)_3$-$SiCH_2CH_2CH_2Cl$ спиртовой щелочью. Лишь пиролиз на активированном угле при 600° привел к отщеплению HCl от γ-хлорида ($CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$)

На основании спектроскопических данных* можно утверждать, что реакция прошла следующим образом:

$$(CH_3)Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl \rightarrow \begin{cases} CH_3Cl_2SiCH_2C(CH_3)=CH_2 \\ CH_3Cl_2SiCH=C(CH_3)CH_3 \\ CH_3Cl_2SiCH_2CH=CHCH_3 \end{cases}$$

Однако пиролиз γ-ацетатов приводит к получению лишь одного соединения с β-положением двойной связи

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2O_2CCH_3 \xrightarrow{500^\circ} (CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2 + HO_2CCH_3;$$

отсутствие даже следов триметилпропенилсилана было установлено на основании анализа спектров комбинационного рассеяния света**.

В настоящей работе мы синтезировали ряд новых γ-хлоридов и из них четыре новых γ-кремнероданида, о синтезе первого представителя которых мы сообщали ранее [4]. Пытаясь получить из α- и γ-кремнероданидов по известной реакции [5] соответствующие сульфонилхлориды:

$$RSCN \xrightarrow{Cl_2+H_2O} RSO_2Cl,$$

мы обнаружили, что если $R = (CH_3)_3SiCH_2$, то хлор энергично поглощается, но происходит, вероятно, расщепление связи Si—C и выделить соответствующий сульфонилхлорид не удается. В случае же, когда $R = (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2$, оказалось, что хлор с кремнероданидами не взаимодействует. α-Тиоцианметилтриметилсилан растворяется в концентрированной H_2SO_4 и после выливания в воду образует кристаллический продукт, который, согласно реакции Римшнейдера [6], должен был быть соответствующим тиокарбаматом. Однако элементарный анализ этих кристаллов не совпадает с теоретическими величинами для $(CH_3)_3SiCH_2SC(=O)NH_2$. И, наконец, мы синтезировали обычным путем [7] γ-амин $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ и обнаружили, что он в отличие от α-амина $(CH_3)_3SiCH_2N(C_2H_5)_2$, [7] очень медленно реагирует с йодистым этилом:

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5J} [(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3]J^-.$$

Из $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2O_2CCH_3$ при переэтерификации, так же как из $(CH_3)_3SiCH_2O_2CCH_3$, легко образуется соответствующий спирт, который энергично присоединяется к акрилонитрилу [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез γ-хлоридов осуществлялся путем присоединения RCl_2SiH (где $R=CH_3$ и C_2H_5) к хлористым аллилу и металлилу в условиях, ранее описанных [9], но без давления азота. При получении $CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$ был выделен CH_3-i-$C_4H_9SiCl_2$. Необходимо отметить, что замена в этих реакциях катализатора: платина на угле на палладий на угле или никель Ренея приводит к образованию лишь соответствующего $RSiCl_3$, а γ-хлориды не образуются. И, наконец, было обнаружено, что кремнехлороформ

* Спектры КРС сняты и интерпретированы Ю. П. Егоровым.

** Спектры КРС сняты и интерпретированы Ю. П. Егоровым.

($HSiCl_3$) к хлористому аллилу в присутствии 2% Pt/C в отличие от CH_3Cl_2SiH не присоединяется.

γ-Хлоризобутилтриметилсилан $ClCH_2CH(CH_3)CH_2Si(CH_3)_3$. К CH_3MgCl, приготовленному из 30 *г* магния в 0,5 *л* эфира, добавлено 106 *г* γ-хлоризобутилметилдихлорсилана. Затем содержимое колбы кипятилось 8 *ч* и было обработано водой. Эфирный слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя высушен $CaCl_2$. Перегонкой под вакуумом получено 67,1 *г* γ-хлоризобутилтриметилсилана с т. кип. 50—53° (12 *мм*); выход 78%

Найдено %: C 51,11; 51,28; H 10,53; 10,40; Cl 21,81; 21,52; Si 16,87; 17,03
$C_7H_{17}SiCl$. Вычислено %: C 51,02; H 10,40; Cl 21,52; Si 17,04

γ-Хлоризобутилдиэтилметилсилан. $ClCH_2CH(CH_3)CH_2Si(C_2H_5)_2CH_3$. К $C_2H_5 \cdot MgBr$, приготовленному из 15,8 *г* магния и 75 *г* бромистого этила в 0, 3 *л* эфира, добавлено 51,4 *г* γ-хлоризобутилметилдихлорсилана. После обычной обработки получено 38 *г* γ-хлоризобутилдиэтилметилсилана с т. кип. 54—56° (2 *мм*), выход 80%.

Найдено %: C 56,24; 55,98; H 10,91; 10,87; Si 14,35; 14,28; Cl 18,57; 18,58
$C_9H_{21}SiCl$. Вычислено %: C 56,06; H 10,97; Si 14,56; Cl 18,38

При попытке получить вышеописанным способом γ-хлоризобутилдипропилметилсилан был выделен 1,2-бис(γ-хлоризобутилпропилметил)-дисилоксан, т. кип. 150° (2 *мм*); выход 48,7%

Найдено %: C 51,64; 51,44; H 9,53; 9,68; Si 15,09; 15,28; Cl 18,81; 19,03
$C_{16}H_{36}Si_2Cl_2O$. Вычислено %: C 51,71; H 9,77; Si 15,11; Cl 19,06

Таблица

№ по пор.	Формула соединения	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Выход, в %
					Найдено	Вычислено	
1	$CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)_2$	137,8 (735)	1,4325	1,0281	43,21	42,09	—
2	$(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$	53 (12)	1,4380	0,8812	49,07	49,01	78
3	$CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$	56 (2)	1,4531	0,9002	57,88	58,03	80
4	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	57 (10)	1,4420	0,8881	49,06	48,89	76,5
5	$[n\text{-}C_3H_7CH_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl]_2O$	150 (2)	1,4612	0,9762	114,7	114,0	48,7
6	$(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2SCN$	101 (10)	1,4710	0,9239	56,46	56,53	32,5
7	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2SCN$	87,5 (1,5)	1,4780	0,9331	61,08	60,92	76,7
8	$(n\text{-}C_3H_7)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2SCN$	116,5 (1)	1,4760	0,9181	70,46	70,42	75,1
9	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2SCN$	87 (1,5)	1,4801	0,9320	65,65	65,55	35,3
10	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2O_2CCH_3$	182,5 (727)	1,4218	0,8743	50,63	50,57	–
11	$(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2O_2CCH_3$	75 (12)	1,4230	0,8710	55,05	55,20	34,5
12*	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OC_2H_5$	А. 155—156 (735)	1,4141	0,7911	50,63	50,57	71
13	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OC_2H_5$	Б. 157,5 (743)	1,4141	0,7900	50,70	50,57	73,5
14	$(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2OCH_3$	150,5 (756)	1,4178	0,7972	50,63	50,57	48,2
15**	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_3$	140 (764)	1,4102	0,7898	45,65	45,40	60
16	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	192,5 (756)	1,4308	0,7836	61,85	61,87	32,2
17	$(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2OH$	73,5 (12)	1,4334	0,8331	45,67	45,62	76,3
18	$(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2OCH_2CH_2CN$	97 (1,5)	1,4380	0,8770	59,78	59,71	79,5

* Литературные данные [10]: т. кип. 155° (760 *мм*), n_D^2 1,4136; d_4^{20} 0,7921.

** Литературные данные [10]: т. кип. 139° (762 *мм*), n_D^{20} 1,4105, d_4^{20} 0,7921; [11] n_D^{20}1,4112; d_4^{20} 0.7907.

γ-Хлорпропилдиметилэтилсилан $ClCH_2CH_2CH_2SiC_2H_5(CH_3)_2$ К CH_3MgCl, полученному из 10 *г* магния, добавлено 35 *г* хлорпропилэтилдихлорсилана. После обычной обработки получено 21,5 *г* γ-хлорпропилдиметилэтилсилана с т. кип. 55—57° (10 *мм*); выход 76,5%

Найдено %: C 51,28; 51,13; H 10,41; 10,40; Cl 21,24; 21,48; Si 17,27; 17,24
$C_7H_{17}SiCl$. Вычислено %: C 51,02; H 10,40; Cl 21,52; Si 17,04

γ-Тиоцианизобутилтриметилсилан $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2SCN$. В 200 *мл* этилового спирта растворены 18 *г* NaSCN и 32,9 *г* γ-хлоризобутилтриметилсилана. Раствор кипятился в течение 84 *ч* с шестикратным перерывом на ночь. Далее спирт отгонялся, а остаток обрабатывался водой. Перегонка под вакуумом органического слоя (после сушки $CaCl_2$) дала 12,3 *г* γ-тиоцианизобутилтриметилсилана с т. кип. 100—101° (10 *мм*); выход 32,5%

Найдено %: C 51,51; 51,51; H 9,16; 9,20; Si 14,89; 14,93; S 17,09; 16,86
$C_8H_{17}SiSN$. Вычислено %: C 51,27; H 9,14; Si 14,99; S 17,11

γ-Тиоцианпропилметилдиэтилсилан $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2SCN$. Кипячение смеси 200 *мл* этилового спирта, 17 *г* NaSCN и 35,7 *г* γ-хлорпропилдиэтилметилсилана [1] продолжалось 53 *ч*. После обычной обработки получено 31 *г* γ-тиоцианпропилметилдиэтилсилана с т. кип. 85—88° (1,5 *мм*); выход 76,7%

Найдено %: C 53,54; 53,51; H 9,52; 9,47; Si 13,99; 14,24; S 15,34; 15,76
$C_9H_{19}SiSN$. Вычислено %: C 53,67; H 9,50; Si 13,94; S 15,92

γ-Тиоцианпропилметилдипропилсилан $(n\text{-}C_3H_7)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2SCN$. Кипячение смеси 150 *мл* спирта, 9,5 *г* NaSCN и 21,4 *г* γ-хлорпропилметилдипропилсилана [1] продолжалось 52 *ч*. После обычной обработки получено 17,8 *г* γ-тиоцианпропилметилдипропилсилана с т. кип. 116—118° (1 *мм*); выход 75%

Найдено %: C 57,60; 57,77; H 10,06; 10,17; S 14,33; 14,28; Si 12,50; 12,50
$C_{11}H_{23}SiSN$. Вычислено %: C 57,57; H 10,11; S 13,97; Si 12,11

γ-Тиоцианизобутилметилдиэтилсилан $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2SCN$. Кипячение смеси 150 *мл* этанола, 17,2 *г* NaSCN и 37,5 *г* γ-хлоризобутилметилдиэтилсилана в продолжение 83 *ч* дало после обычной обработки 14,8 *г* γ-тиоцианизобутилметилдиэтилсилана с т. кип. 82—87°; выход 35,3%

Найдено %: C 55,97; 56,03; H 9,84; 9,72; S 15,25; 15,18; Si 12,94; 13,21
$C_{10}H_{21}SiSN$. Вычислено %: C 55,75; H 9,82; S 14,88; Si 13,03

Взаимодействие NaSCN со смесью α-хлорметилтриметилсилана и γ-хлорпропилтриметилсилана. К 24,3 *г* (0,3 *мол*) NaSCN, растворенных в 230 *мл* этанола, добавлено 36,78 *г* (0,3 *мол*) $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ и 45,2 *г* (0,3 *мол*) $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$ [1]. Смесь кипятилась 16,5 *ч* с перерывом на ночь. После обычной обработки при перегонке исходный α-хлорид не выделен, а γ-хлорида выделено 13 *г*. Далее выделено 32,1 *г* α-тиоцианметилтриметилсилана [8] с т. кип. 46° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4680; выход 73,6%. γ-Тиоцианпропилтриметилсилана [4] удалось выделить всего 7 *г*, т. кип. 70° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4690; выход 13,5%.

Взаимодействие $KOOCCH_3$ со смесью α-хлорметилтриметилсилана и γ-хлорпропилтриметилсилана. Смесь, состоящая из 100 *мл* ледяной уксусной кислоты, 36,6 *г* (0,3 *мол*) $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, 45,2 *г* (0,3 *мол*) γ-хлорпропилтриметилсилана и 29,4 *г* (0,3 *мол*) $KOOCCH_3$, нагревалась в автоклаве при 200° в течение 9 *ч* с перерывом на ночь. После промывки водой и сушки $CaCl_2$ перегонка на колонке дала 16 *г* (0,13 *мол*) исходного α-хлорида и 11 *г* (0,07 *мол*) γ-хлорида. $(CH_3)_3SiCH_2O_2CCH_3$ [8] получено 14,5 *г* (0,1 *мол*); т. кип. 136—137°; выход 33,4%; $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2O_2CCH_3$ выделено 25 *г* (0,14 *мол*); т. кип. 180—184°; выход 48%.

Найдено %: C 54,80; 54,81; H 10,32; 10,44; Si 16,02; 16,02
$C_8H_{18}SiO_2$ Вычислено %: C 55,12; H 10,41; Si 16,10

γ-Ацетоксиизобутилтриметилсилан $CH_3COCH_2CH(CH_3)CH_2Si(CH_3)_3$ (над CO: =O). Смесь 65,6 *г* γ-хлоризобутилтриметилсилана, 43 *г* калийацетата и 150 *мл* ледяной уксусной кислоты нагревалась 7 *ч* при 190° в автоклаве. После обычной перегонки выделено 25,8 *г* γ-ацетоксиизобутилтриметилсилана с т. кип. 70—75° (12 *мм*); выход 34,5%

Найдено %: C 57,20; 57,35; H 10,63; 10,79; Si 14,77; 14,61
$C_9H_{20}SiO_2$. Вычислено %: C 57,40; H 10,70; Si 14,90

γ-Этоксипропилтриметилсилан $C_2H_5OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$. **А.** В 90 *мл* абсолютного этанола растворены 5 *г* натрия и влито 30 *г* γ-хлорпропилтриметисилана [1]. Кипячение смеси продолжалось 20 *ч* с перерывом на ночь. Жидкость отфильтрована от соли, соль растворена в воде, которой промыт фильтрат. При двукратной перегонке с Na получено 22,6 *г* γ-этоксипропилтриметилисилана с т. кип. 155—156°; выход 71%.

Б. В 34 *г* этанола растворено 9 *г* KOH и добавлено 16 *г* γ-хлорпропилтриметилсилана. Нагревание в автоклаве при 160° продолжалось 10 *ч*. После промывки водой и сушки $CaCl_2$ двукратная перегонка с натрием дала 12,5 *г* γ-этоксипропилтриметилсилана с т. кип. 157—159°; выход 73,5%

Найдено %: C 60,10; 59,91; H 12,60; 12,67; Si 17,20; 17,70
$C_8H_{20}SiO$. Вычислено %: C 59,93; H 12,57; Si 17,50

γ-Метоксиизобутилтриметилсилан $(CH_2)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2OCH_3$. Смесь состоящая из 19,7 *г* γ-хлоризобутилтриметилсилана, 9 *г* KOH и 22 *мл* метанола, нагревалась при 200° в течение 4 *ч*. После промывки водой и двукратной перегонки с натрием получено 9,5 *г* γ-метоксиизобутилтриметилсилана с т. кип. 149—152°; выход 48,2%

Найдено %: C 59,88; 59,95; H 12,33; 12,41; Si 17,53; 17,46
$C_8H_{20}SiO$. Вычислено %: C 59,92; H 12,57; Si 17,52

Взаимодействие KOH со смесью α-хлорэтилтриметилсилана и γ-хлорпропилтриметилсилана. Смесь, состоящая из 28 *г* $(CH_3)_3SiCHClCH_3$, 30 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$, 23 *г* KOH и 40 *мл* метанола, нагревалась 10 *ч* при 150°. Затем содержимое автоклава промыто водой, органический слой высушен $CaCl_2$ и перегнан на колонке. Получено 14 *г* $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ с т. кип. 54,5°; n_D^{20} 1,3852; выход 49% и 17,2 *г* γ-метоксипропилтриметилсилана с т. кип. 140—141°; выход 60%

Найдено %: C 57,40; 57,30; H 12,30; 12,30; Si 19,40; 19,20
$C_7H_{18}SiO$. Вычислено %: C 57,46; H 12,40; Si 19,19

Пиролиз $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2O_2CCH_3$. В течение 2 *ч* через стеклянную трубку (рабочая часть 200 *мм*, диаметр 1,5 *мм*) при 500° пропущено 31,5 *г* γ-ацетоксипропилтриметилсилана. Конденсат промыт водой с Na_2CO_3. После сушки $CaCl_2$ перегонкой с натрием выделено 14 *г* триметилаллилсилана [12] с т. кип. 84—86°; n_D^{20} 1,4072; d_4^{20}, 0,7201; выход 75,6%. В кубе 3,2 *г* тяжелого остатка. Спектр комбинационного рассеяния света, снятый с полученного $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$, не отметил даже следов $(CH_3)_3SiCH=CHCH_3$ или иных соединений.

Пиролиз $CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$. Через трубку, заполненную активированным углем при температуре 500°, пропущено в течение 6 *ч* 165,5 *г* γ-хлоризобутилметилдихлорсилана. Перегонкой конденсата на колонке получено 20 *г* CH_3SiCl_3 и 31 *г* исходного $CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$. Кроме того, получено 69 *г* фракции с т. кип. 145—150; выход 51%. Метилирование полученной фракции (CH_3MgCl получен из 20 *г* Mg в 300 *мл* эфира; кипячение продолжалось 5 *ч*) дало 21,3 *г* вещества с т. кип. 112—112,2° (742 *мм*); n_D^{20}1,4200; d_D^{20}0,7415; найдено *MR* 43,90; вычислено *MR* 43,70; выход 40,7%.

Исследование спектров КРС с этого вещества указывает, что оно является смесью

$$(CH_3)_3SiC(C)C=C;\quad (CH_3)_3SiC=C(C)C \text{ и } (CH_3)_3SiCC=CC$$

Диэтил[(триметилсилил)пропил]амин $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$. В 75 *мл* автоклав помещено 15 *г* γ-хлорпропилтриметилсилана [1] и 19 *г* диэтиламина. Нагревание при 160° продолжалось 5 ч. На следующий день содержимое автоклава промыто подщелоченной NaOH водой и органический слой высушен Na_2SO_4. Перегонкой на колонке выделено 6,5 *г* исходного $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$ и 6 *г* диэтил [γ-(триметилсилил)пропил]амина с т. кип. 192—193°; выход 56,7%

Найдено %: C 63,70; 63,75; H 13,16; 13,32; Si 15,20; 14,96
$C_{10}H_{25}SiN$. Вычислено %: C 64,09; H 13,44; Si 14,97

Йодистый [γ-(триметилсилил)пропил]триэтиламмоний $[(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3]J^-$. В 30 *мл* эфира растворено 5 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ и затем добавлено 6,3 *г* йодистого этила. Через четверо суток осадок соли отфильтрован и промыт эфиром; получено 0,8 *г*; выход 8,7%. Еще через 7 суток общий выход достиг 14,2% и, наконец, еще через 13 суток выход 21,8%; т. пл. 125—127°

Найдено %: C 41,90; 42,00; H 8,96; 8,91; Si 8,12; 8,57; J 37,00; 36,74
$C_{12}H_{30}SiNJ$. Вычислено %: C 41,97; H 8,80; Si 8,17; J 36,97

γ-(Триметилсилил)изобутиловый спирт $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_2)CH_2OH$. К 25,3 *г* γ-ацетоксиизобутилтриметилсилана добавлено 20 *г* метилового спирта и три капли концентрированной H_2SO_4. От смеси после трехсуточного стояния отогнан метилацетат и вновь добавлен свежий метанол и две капли H_2SO_4. Еще через трое суток вакуумной перегонкой выделено 15 *г* γ-(триметилсилил)изобутилового спирта с т. кип. 73,5° (12 *мм*); выход 76,3%.

Найдено %: C 57,12; 57,01; H 12,28; 12,45; Si 18,87; 18,70
$C_7H_{18}SiO$. Вычислено %: C 57,46; H 12,40; Si 19,19

β-[γ-(Триметилсилил)изобутокси]пропионитрил $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2OCH_2CH_2CN$. К 14,6 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2OH$ добавлено две капли метилата натрия, а затем постепенно 8 *г* акрилонитрила. Через сутки жидкость промыта подкисленной водой, высушена $CaCl_2$ и разогнана; получено 20 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2OCH_2CH_2CN$; т. кип. 97—100°; выход 79,5%

Найдено %: C 60,30; 60,20; H 10,70; 10,58; Si 13,90; 13,75
$C_{10}H_{21}SiNO$. Вычислено %: C 60,24; H 10,61; Si 14,08

Взаимодействие α-тиоцианметилтриметилсилана с серной кислотой. В охлажденную до 0° концентрированную серную кислоту (21 *мл*) влито 20,5 *г* α-тиоцианметилтриметилсилана. Содержимое колбы оставлено при охлаждении льдом на ночь и затем находилось еще сутки при комнатной температуре. Расслоившаяся жидкость вылита на лед. Образовавшиеся после двухчасового стояния кристаллы промыты водой и высушены над $CaCl_2$. Получено 11 *г* желтых кристаллов, которые после промывки абсолютным эфиром становятся чисто белыми. Температура плавления 130° с разложением.

Найдено %: C 24,35; 24,46; H 6,87; 6,91; S 26,25; 26,11; Si 12,44; 12,66
$C_5H_{13}SiSNO$. Вычислено %: C 36,77; H 8,00; S 19,63; Si 17,18

ВЫВОДЫ

1. Подтверждено, что в реакциях нуклеофильного бимолекулярного замещения (реакция с NaSCN) связь C—Cl в соединениях $(CH_3)_3Si(CH_2)_nCl$ более реакционноспособна в α-положении, чем в γ-положении. Однако в реакциях с ацетатом калия подвижность галогена в γ-положении оказалась больше, чем в α-плоложении. Предположен иной механизм этой реакции.

2. Установлено, что кремнеамины с γ-положением аминогруппы в реакции с C_2H_5J менее реакционноспособны, чем α-кремнеамины.

3. Обнаружено, что γ-кремнехлориды не отщепляют HCl ни под действием хинолина, ни под действием спиртовой щелочи. В последнем случае образуются простые эфиры.

4. Найдено, что $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2O_2CCH_3$ при пиролизе образует только триметилаллилсилан, а $CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$ при пиролизе дает смесь алкенилсиланов даже с изомеризацией скелета молекулы.

5. В работе впервые синтезировано шестнадцать соединений с — Cl; — SCN; — O_2CCH_3; — OR - и — OH-группами в γ-положении к атому кремния.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов, ДАН **109**, № 2 (1956).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 550.
3. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, **7**, 2495 (1937).
4. В. Ф. Миронов Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 711.
5. T. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).
6. R. Riemschneider, F. Wojahn, G. Orlich., J. Am. Chem. Soc. 73, 5905 (1951).
7. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 182.
8. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, ДАН **100**, № 1, 81 (1955).
9. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, ДАН **106**, 76 (1956).
10. R. Colas, N. Duffaut, J. Valade, Bull. Soc. Chim. **6**, 790 (1955).
11. С. И. Садыхзаде, И. И. Цетлин и А. Д. Петров, ЖОХ № 5, 1239 (1956).
12. J. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2872 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

А. Д. ПЕТРОВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, Б. А. СОКОЛОВ и Г. В. ОДАБАШЯН

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРИДСИЛАНОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

Перекиси, ультрафиолетовый свет, галоидные соли алюминия, цинка и бора до самого последнего времени были почти единственными инициаторами присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям:

$$\equiv Si - H + CH_2 = CHR \rightarrow \equiv SiCH_2CH_2R.$$

Работами Вагнера [1], Бейли и Пайнса [2] впервые было найдено, что хорошим катализатором в этой реакции может являться и платинированный уголь. Применение платинированного угля открыло дорогу для поисков новых подобных платине гетерогенных катализаторов для этой практически важной реакции [3]. Вместе с тем возникла и другая не менее интересная задача изучения влияния структуры исходных гидридсиланов и непредельных соединений на ход самой реакции присоединения на данном гетерогенном катализаторе. В двух предыдущих сообщениях [4, 5] мы лишь частично касались этого вопроса. В данной работе мы ставили целью изучить реакцию присоединения с точки зрения специфического действия платинированного угля по сравнению с перекисями.

Как известно, в случае перекисей структура исходного гидридсилана существенно влияет на выход продуктов присоединения. Наиболее легко присоединяются к непредельным соединениям в присутствии перекисей гидридсиланы типа Cl_3SiH, $(C_6H_5)_3SiH$ и другие, содержащие электроотрицательные группы. Замещение хлора в Cl_3SiH на какие-либо алифатические радикалы и усложнение строения последних приводят, как правило, к снижению выхода продуктов присоединения. Так, по данным Букгарда и Крибля [6], Cl_3SiH присоединяется к пентену-1 с выходом 44%, а CH_3SiHCl_2 с тем же соединением дает лишь 10% метилпентилдихлорсилана, дипропилметилсилан — $CH_3SiH(C_2H_7)_2$ — реагирует еще хуже [6]. Неменьшую роль играет при этом и структура непредельного соединения. Продукты присоединения образуются с высоким выходом лишь тогда, когда непредельные соединения в условиях реакции в присутствии перекисей трудно подвергаются побочной реакции полимеризации, но вместе с тем двойная связь которых не слишком экранирована заместителями, способными создавать пространственные затруднения [6, 7].

Реакция присоединения в присутствии платинированного угля в отличие от реакции с применением перекисей является гетерогенно-каталитической. В связи с этим можно было ожидать, что структура исходных веществ (гидридсилана и непредельного соединения) в данных условиях должна влиять на ход реакции присоединения как-то по-иному.

1. Исследование влияния структуры гидридсилана. В качестве объекта исследования был избран ряд гидридсиланов с постепенно убывающим числом атомов хлора у Si, а именно: Cl_3SiH, CH_3SiHCl_2, $C_2H_5SiHCl_2$, i-$C_3H_7SiHCl_2$, n-$C_4H_9SiHCl_2$, $(C_2H_5)(CH_3)SiHCl$, $(C_2H_5)_2SiHCl$, $(C_2H_5)_2$-$(CH_3)SiH$. Непредельными соединениями являлись хлористый аллил

и аллилтрихлорсилан. Условия реакции были примерно одинаковыми (см. табл. 1 и 2 экспериментальной части). Данные табл. 1 ясно указывают на то, что наиболее легко к хлористому аллилу присоединяются гидридсиланы типа $RSiHCl_2$ и R_2SiHCl—CH_3SiHCl_2, $C_2H_5SiHCl_2$, $(CH_3)(C_2H_5)$ $SiHCl$. Силикохлороформ в наших условиях, вопреки данным Бейли и Пайнса [2], к хлористому аллилу не присоединился. Вместе с тем при этом не имела места и реакция обмена водорода у Si на хлор, всегда наблюдающаяся в случае других гидридсиланов. $(C_2H_5)_2(CH_3)SiH$ присоединяется к хлористому аллилу с большим трудом, причем более половины исходного гидридсилана не вступало ни в реакцию присоединения, ни в реакцию обмена водорода у Si на хлор. У гидридсиланов типа $RSiHCl_2$ усложнение радикала ($R = i\text{-}C_3H_7$, $n\text{-}C_4H_9$) также приводит к понижению выхода продуктов присоединения (см. опыты № 4 и 5).

Если проанализировать данные табл. 2 по опытам присоединения гидридсиланов к аллилтрихлорсилану, то можно также заметить, что наиболее высокий выход продуктов присоединения дают те же гидридсиланы типа $RSiHCl_2$ и R_2SiHCl (см. опыты № 10 и 11). Правда, при этом картина является менее четкой. К тому же, силикохлороформ, который не удалось присоединить к хлористому аллилу, с аллилтрихлорсиланом дал 1,3-ди(трихлорсилил)пропан с достаточно высоким выходом (опыт № 9).

Отмеченное выше различие в легкости присоединения Cl_3SiH, с одной стороны, и CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ —с другой, наблюдается и при использовании бутадиена (см. опыты № 19 и 20). И в этом случае нам, в отличие от Бейли и Пайнса [2], не удалось присоединить Cl_3SiH к бутадиену. Сопоставление всех этих данных с данными, полученными при использовании перекисей, указывает на то, что, если в случае перекисей наиболее подходящими для синте-

Таблица 1

$$\equiv Si - H + CH_2{=}CHCH_2Cl \rightarrow \equiv SiCH_2CH_2CH_2Cl$$

№ опыта	Исходный гидридсилан	Количество в г (мол)	Количество в г (мол) $CH_2{=}CHCH_2Cl$	Количество в г 1% Pt — C	Температура нагрева в °C	Время нагрева в часах	Давление макс. в *ати*	Продукт реакции	Количество в г	Выход * в %
1	Cl_3SiH	135 (1)	76,5 (1)	0,3	160	6	7	—	—	0 (0)
2	$Cl_2SiH(CH_3)$	115 (1)	76,5 (1)	0,3	160	6	12	$CH_3(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	92	48,0 (50,0)
3	$Cl_2SiH(C_2H_5)$	129 (1)	76,5 (1)	0,3	160	6	12	$C_2H_5(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	100	48,8 (48,8)
4	$Cl_2SiH(i\text{-}C_3H_2)$	41 (0,29)	22 (0,29)	0,2	160	9	8	$i\text{-}C_3H_7(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	16	26,0 (29,5)
5	$Cl_2SiH(n\text{-}C_4H_9)$	50 (0,32)	24 (0,32)	0,2	160	6	—	$C_4H_9(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	22	30,0 (31,0)
6	$ClSiH(CH_3)(C_2H_5)$	86 (0,8)	61 (0,8)	0,3	160	7	9	$(CH_3)(C_2H_5)ClSiCH_2CH_2CH_2Cl$	59,5	40,5 (40,5)
7	$ClSiH(C_2H_5)_2$	30,5 (0,25)	19 (0,25)	0,1	180	6	17	$(C_2H_5)_2ClSiCH_2CH_2CH_2Cl$	10,3	21,0 (21,0)
8	$HSi(CH_3)(C_2H_5)_2$	63 (0,62)	47 (0,62)	0,3	160	6	—	$(CH_3)(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	2	1,8 (1,8)

* В скобках указан процент выхода на вступивший в реакцию гидридсилан.

Таблица 2

$\equiv Si-H + CH_2=CHCH_2SiCl_3 \rightarrow \equiv SiCH_2CH_2CH_2SiCl_3$

№ опыта	Исходный гидридсилан	Количество в г (мол)	Количество в г (мол) олефина	Количество в г 1% Pt — C	Температура нагрева в °C	Время нагрева в часах	Давление макс. в ати	Продукт реакции	Количество в г	Выход * в %
9	Cl_3SiH	23,2 (0,17)	30 (0,17)	0,2	170	7	18,3	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2SiCl_3$	26,5	50,0 (68,0)
10	$Cl_2SiH(CH_3)$	13,1 (0,12)	20 (0,12)	0,2	170	6	9,5	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Si(Cl)_2(CH_3)$	21,1	64,0 (82)
11	$ClSiH(C_2H_5)_2$	21 (0,17)	30 (0,17)	0,2	170	2	8,5	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Si(Cl)(C_2H_5)_2$	24,6	48,5 (50,0)
12	$HSi(CH_3)(C_2H_5)_2$	14,6 (0,14)	25 (0,14)	0,2	170	4,5	11	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)_2$	13,4	33,8 (54,5)

* В скобках указан процент выхода на вступивший в реакцию гидридсилан.

Таблица 3

$RSiHCl_2 + >C=C< \rightarrow RSi(Cl)_2C-C-H$

№ опыта	Исходный олефин	Количество в г (мол)	Количество в г (мол)	Количество в г 1% Pt—C	Температура нагрева в °C	Время нагрева в часах	Давление макс. ати	Продукт реакции	Количество в г	Выход * в %
13	$Cl_2C=CHCl$	132 (1,0)	115 (1,0)	0,3	160	7	—	—	—	0 (0)
14	$CH_2=CHCl$	108 (1,71)	102 (0,89)	0,5	160	6	30	$CH_3(Cl)_2SiCHClCH_3$	12	7,6 (10,4)
15	$CF_2=CF_2$	—	115 (1,0)	0,3	160	17	—	$CH_3(Cl)_2SiCF_2CHF_2$	13,9	(14)
16	$CClF=CF_2$	110 (0,95)	115 (1,0)	0,3	160	15	30	$CH_3(Cl)_2SiCClFCHF_2$	10	4,5 (23)
17	[ring]	60,5 (0,74)	85 (0,74)	0,3	220	16	—	$CH_3(Cl)_2Si$–[ring]	8,7	6,0 (20,7)
18	$(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$	25,2 (0,22)	25 (0,22)	0,1	170	8	14	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Si(Cl)_2CH_3$	17,3	34,5 (61,8)
19	$CH_2=CH-CH=CH_2$	75 (1,4)	115 (1,0)	0,3	160	10	—	$CH_3(Cl)_2SiC_4H_7$	25,2	14,9 (33,2)
20	$CH_2=CH-CH=CH_2$	108 (2,0)	129 (1,0)**	0,3	160	10	—	$C_2H_5(Cl)_2SiC_4H_7$	77	42,1 (51,7)
21	$CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl$	90,5 (1,0)	115 (1,0)	0,5	160	6	31	$CH_3(Cl)_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$	120	58,0 (75,5)
22	$CH_3=CH-$[ring]	51 (0,47)	61 (0,47)**	0,15	180	6	7,5	$C_2H_5(Cl)_2SiCH_2CH_2$–[ring]	85	75,9 (81,0)

* В скобках указан процент выхода на вступивший в реакцию гидридсилан.
** В данной реакции к олефину присоединялся этилдихлорсилан ($C_2H_5SiHCl_2$).

за, очевидно, являются гидридсиланы типа $X_3SiH(X = Cl, C_6H_5)$ то в случае платинированного угля — соединения типа $RSiHCl_2$ и R_2SiHCl.

2. Исследование влияния структуры непредельного соединения. В качестве гидридсиланов в этом случае были взяты соединения типа $RSiHCl_2$— метил- и этилдихлорсиланы. Использованные олефины, условия реакции и выход продуктов присоединения представлены в табл. 3. Легко заметить, что непредельные соединения с заместителями, экранирующими двойную связь (Cl, F), несмотря на более жесткие условия реакции, дают низкие выходы продуктов присоединения. Переход к соединениям с «активными» двойными связями ($Cl_3SiCH_2CH = CH_2$, $CH_2 = CH - CH = CH_2$, $CH_2{=}CHCH_2Cl$, $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2Cl$ и другие, опыты № 2, 3, 10, 19, 20, 21) приводит к значительному повышению выхода продуктов присоединения. Интересно, что в случае аллилтрихлорсилана (опыт № 10) выход продукта присоединения, несмотря на более мягкие условия реакции, значительно выше, чем в случае триметилаллилсилана (опыт № 18) (64% против 35%).

В одном из предыдущих сообщений [5] мы уже останавливались подробно на вопросе о присоединении CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к тетрафторэтилену и хлористому перфторвинилу. Дополнительно следует отметить, что в реакции CH_3SiHCl_2 с $F_2C{=}CF_2$ наряду с продуктом присоединения одной молекулы тетрафторэтилена мы выделили и соединение $CH_3Si(Cl)_2CF_2$-$CF_2CF_2CF_2H$, включающее две молекулы $F_2C = CF_2$ (опыты № 15, 16). Это говорит о том, что в данном случае имеет место реакция теломеризации*. Кривые разгонок продуктов присоединения CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к $F_2C{=}CF_2$ ясно указывают на то, что при этом образуются и более высококипящие теломеры, выделить которые из-за малых количеств нам не удалось.

В предыдущих сообщениях [4, 5] мы также указывали на необходимость в каждом конкретном случае исследовать порядок присоединения гидридсилана к непредельному соединению. Так было установлено, что в случае хлористых аллила и металлила водород гидридсилана присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода, а остаток — $R(Cl)_2Si$ — к наиболее гидрогенизированному. В случае хлористого винила имеет место обратный порядок. Несомненный интерес представляло более детально исследовать этот вопрос для бутадиена, аллилтрихлорсилана и других непредельных соединений.

Исследование продуктов присоединения $C_2H_5SiHCl_2$ к бутадиену при помощи спектров комбинационного рассеяния показало, что при этом имеет место лишь 1,4-присоединение (опыт № 20)

$$C_2H_5SiHCl_2 + CH_2 = CH - CH = CH_2 \nearrow C_2H_5Si(Cl)_2CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3 \sim 100\%$$

$$\searrow C_2H_5Si(Cl)_2CH(CH_3) - CH = CH_2 \sim 0\%$$

В связи с этим необходимо остановиться несколько более подробно на самой реакции присоединения $RSiHCl_2$ к бутадиену. В отличие от Бейли и Пайнса [2], мы проводили присоединение Cl_3SiH, CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ таким образом, что весь исходный бутадиен загружался в автоклав сразу, а не подавался по мере протекания реакции. Не случайно поэтому мы

* Когда данная работа была выполнена и частично опубликована [5], появились сообщения, посвященные изучению реакции теломеризации гидридсиланов с $F_2C{=}{=}CF_2$ [10] и $CH_2{=}CH_2$ [11].

всегда наблюдали образование продукта димеризации бутадиена — винилциклогексена — $CH_2=CH-C_6H_9$ (циклогексенил). Последний, являясь достаточно реакционноспособным соединением, в свою очередь, присоединял CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$. Это было подтверждено нами специальным опытом (см. опыт № 22). Эти соединения имеют, очевидно, следующее строение:

$$R-\underset{Cl}{\overset{Cl}{|}}{Si}-CH_2CH_2CH\begin{matrix} / CH_2-CH \diagdown\diagdown \\ \\ \diagdown CH_2-CH_2 / \end{matrix}CH,$$

где $R = CH_3$, C_2H_5.

В случае присоединения Cl_3SiH к аллилтрихлорсилану могло образоваться два продукта:

$$\text{(I) } Cl_3SiCH_2CH_2CH_2SiCl_3; \quad \text{(II) } Cl_3SiCH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HSiCl_3$$

Соединение (II) было получено Петровым и Сметанкиной [8] реакцией прямого синтеза из 1,2-дихлорпропана. Продукт присоединения по константам резко отличается от соединения (II); несомненно отсюда, что он является соединением (I). Другие гидридсиланы присоединяются к $Cl_3SiCH_2CH=CH_2$ и $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$, очевидно, таким же образом, как это следует из сопоставления их физических свойств.

В заключение укажем еще на два интересных факта, обнаруженных при проведении данной работы:

1. При получении $(C_2H_5)(CH_3)SiHCl$ и $(C_2H_5)_2SiHCl$ из CH_3SiHCl_2, $C_2H_5SiHCl_2$ и C_2H_5MgBr нами в значительном количестве были получены также $(C_2H_5)(CH_3)SiHBr$ и $(C_2H_5)_2SiHBr$, которые, очевидно, образовались из соответствующих хлоридов и MgClBr (опыты № 23, 24).

2. γ-Хлориды, имеющие хотя бы один атом хлора у Si, при реакции с магнием могут образовывать четырехчленные циклы с кремнием, аналогично γ-бромпропилдиметилхлорсилану [9] (опыты № 25—27).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение гидридсиланов к олефинам проводилось частично во вращающемся автоклаве емкостью 0,5 *л*, частично в бомбе из нержавеющей стали емкостью 0,2 *л* при 160—170°. Основные результаты опытов и условия их проведения представлены в табл. 1,2 и 3. Более подробные данные о полученных продуктах реакции даны в тексте.

1. Попытка получения γ-хлорпропилтрихлорсилана $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$

При разгрузке автоклава выделилось небольшое количество газов. Вес сырого продукта 196 *г*. Во время разгонки на колонке при достижении 130° продукт начал разлагаться. Остаток был дважды разогнан под вакуумом. γ-Хлорпропилтрихлорсилана не найдено; получено:

1. 92 *г* трихлорсилана; т. кип. 31° (751 *мм*).
2. 47 *г* хлористого аллила; т. кип. 44,5° (751 *мм*).

2. γ-Хлорпропилметилдихлорсилан $CH_3(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$

Вес сырого продукта 173 *г*. После разгонки продуктов реакции на колонке в 35 теоретических тарелок получено:

1. 10 *г* смеси хлористого аллила и метилдихлорсилана; т. кип. 43 (754 *мм*).
2. 30 *г* метилтрихлорсилана; т. кип. 66° (754 *мм*).

3. 18,6 *г* метилпропилдихлорсилана; т. кип. 124,4° (754 *мм*); d_4^{20} 1,0383; n_D^{20} 1,4250.

4. 92 *г* γ-хлорпропилметилдихлорсилана; т. кип. 184,5° (754 *мм*), d_4^{20} 1,2045; n_D^{20} 1,4580.

3. γ-Хлорпропилэтилдихлорсилан $C_2H_5(Cl_2)SiCH_2CH_2CH_2Cl$

Вес сырого продукта 199 *г*. После разгонки продуктов реакции на колонке в 35 теоретических тарелок получено:

1. 7,5 *г* исходного хлористого аллила; т. кип. 44,0° (738 *мм*).
2. 43,5 *г* этилтрихлорсилана; т. кип. 99° (738 *мм*)
3. 18,6 *г* этилпропилдихлорсилана; т. кип. 150° (738 *мм*); d_4^{20} 1,0343; n_D^{20} 1,4370.
4. 100,0 *г* γ-хлорпропилэтилдихлорсилана; т. кип. 206° (738 *мм*); d_4^{20} 1,1809; n_D^{20} 1,4661.

4. γ-Хлорпропилизопропилдихлорсилан $(CH_3)_2CH(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$

После разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок 56 *г* продуктов реакции получено:

1. 7 *г* изопропилтрихлорсилана; т. пл. 119,5° (769 *мм*).
2. 22 *г* остатка, кипящего выше 210° (759 *мм*), были разогнаны под вакуумом. Выделено 16 *г* γ-хлорпропилизопропилдихлорсилана; т. кип. 55—56° (3 *мм*); d_4^{20} 1,1512; n_D^{20} 1,4685; найдено *MR* 53,07; вычислено *MR* 52,90

	Найдено %:	H 6,17; 5,98;	C 33,34; 33,56;	Cl 47,48; 47,59;	Si 12,71; 12,57
$C_6H_{13}SiCl_3$.	Вычислено %:	H 5,97;	C 32,81;	Cl 48,44;	Si 12,78

5. γ-Хлорпропилбутилдихлорсилан $CH_3CH_2CH_2CH_2(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$

Вес сырого продукта 72 *г*. Продукты реакции разогнаны на колонке в 35 теоретических тарелок; получено:

1. 17 *г* бутилтрихлорсилана; т. кип. 145,5° (746 *мм*).
2. 36 *г* остатка, кипящего выше 190° (746 *мм*), были разогнаны дважды под вакуумом. Получено 22 *г* γ-хлорпропилбутилдихлорсилана; т. кип. 74° (3 *мм*); d_4^{20} 1,1276; n_D^{20} 1,4682; найдено *MR* 57,61; вычислено *MR* 57,03

	Найдено %:	H 6,51; 6,58;	C 36,18; 36,23;	Cl 45,14; 45,22;	Si 12,04; 11,88
$C_7H_{15}SiCl_3$.	Вычислено %:	H 6,47:	C 35,99;	Cl 45,53;	Si 12,01

6. γ-Хлорпропилметиэтилхлорсилан $(CH)_3(C_2H_5)ClSiCH_2CH_2CH_2Cl$

Вес сырой смеси продуктов реакции 143 *г*. После разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок получено:

1. 30 *г* метилэтилдихлорсилана; т. кип. 101° (756 *мм*).
2. 12,4 *г* метилэтилпропилхлорсилана; т. кип. 141° (759 *мм*); d_4^{20} 0,8825; n_D^{20} 1,4266; найдено *MR* 43,80, вычислено *MR* 43,80

	Найдено %:	H 10,10; 9,94;	C 48,04; 48,07;	Cl 23,55;	Si 18,61; 18,60
$C_6H_{15}SiCl$.	Вычислено %:	H 10,03;	C 47,82;	Cl 23,53;	Si 18,62

3. 59,5 *г* γ-хлорпропилметилэтилхлорсилана; т. кип. 197,4° (759 *мм*); d_4^{20} 1,0333; n_D^{20} 1,4559; найдено *MR* 48,70; вычислено *MR* 48,64

	Найдено %:	H 7,66; 7,66;	C 39,16; 39,25;	Cl 37,85; 38,25;	Si 14,83; 14,94
$C_6H_{14}SiCl_2$.	Вычислено %:	H 7,62;	C 38,92;	Cl 38,30;	Si 15,16

7. γ-Хлорпропилдиэтилхлорсилан $(C_2H_5)_2ClSiCH_2CH_2CH_2Cl$

Вес сырой смеси продуктов реакции 40 *г*; после разгонки их на колонке в 35 теоретических тарелок получено:

1. 13,2 *г* диэтилдихлорсилана; т. кип. 129° (744 *мм*).
2. 3,6 *г* диэтилпропилхлорсилана; т. кип. 164,6° (744 *мм*); d^2 0,9047; n_D^{20} 1,4377.
3. 10,3 *г* γ-хлорпропилдиэтилхлорсилана; т. кип. 218,5° (744 *мм*); d_4^{20} 1,0331; n_D^{20} 1,4614; найдено *MR* 53,04; вычислено *MR* 53,03

Найдено %: H 8,18; 8,27; C 42,10; 42,07; Cl 35,50; 35,95; Si 14,23; 13,83
$C_7H_{16}SiCl_2$. Вычислено %: H 8,09; C 42,31; Cl 35,54; Si 14,06

8. γ-Хлорпропилметилдиэтилсилан $(CH_3)(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$

Вес сырой смеси продуктов реакции 102 *г*. При разгонке этой смеси на колонке в 35 теоретических тарелок получено:

1. 19,6 *г* хлористого аллила; т. кип. 44,5° (753 *мм*).
2. 35 *г* метилдиэтилсилана; т. кип. 77,6° (753 *мм*).
3. 14 *г* диэтилметилхлорсилана; т. кип. 119—120 (753 *мм*).
4. 16 *г* остатка, из которого после двукратной разгонки под вакуумом выделено 2 *г* γ-хлорпропилметилдиэтилсилана*; т. кип. 55—56° (3 *мм*); d_4^{20} 0,8957; n_D^{20} 1,4482; найдено *MR* 53,73; вычислено *MR* 53,40.

9. 1,3-ди-(Трихлорсилил)пропан $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2SiCl_3$

Вес сырой смеси продуктов реакции 50 *г*. После разгонки их на колонке в 35 теоретических тарелок получено 26,5 *г* 1,3-ди(трихлорсилил)пропана; т. кип. 228° (748 *мм*); d_4^{20} 1,4394; n_D^{20} 1,4732; найдено *MR* 60,62; вычислено *MR* 60,84

Найдено %: H 1,75; 1,77; C 11,60; 11,55; Cl 67,74; 67,84; Si 18,63; 18,73
$C_3H_6Si_2Cl_6$. Вычислено %: H 1,94; C 11,59; Cl 68,42; Si 18,05

10. 1-(Трихлорсилил)-3-(метилдихлорсилил)пропан
$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Si(Cl)_2(CH_3)$

После разгонки 30 *г* сырой смеси продуктов реакции на колонке в 35 теоретических тарелок получено 21,1 *г* 1-(трихлорсилил)-3-(метилдихлорсилил)пропана; т. кип. 230 (741 *мм*); d_4^{20} 1,3218; n_D^{20} 1,4704; найдено *MR* 61,36; вычислено *MR* 61,21

Найдено %: H 3,29; 3,10; C 16,75; 16,76; Cl 61,30; 61,27; Si 19,28; 19,18
$C_4H_9Si_2Cl_5$. Вычислено %: H 3,12; C 16,54; Cl 61,02; Si 19,32

11. 1-(Трихлорсилил)-3-(диэтилхлорсилил)пропан $Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Si(Cl)(C_2H_5)_2$

После разгонки 50 *г* сырой смеси продуктов реакции на колонке в 35 теоретических тарелок получено 24,6 *г* 1-(трихлорсилил)-3-(диэтилхлорсилил)пропана; т. кип. 258—259° (741 *мм*); d_4^{20} 1,1758; n_D^{20} 1,4680; найдено *MR* 70,49; вычислено *MR* 70,60

Найдено %: H 5,50; 5,45; C 28,47; 28,57; Cl 45,90; 46,87; Si 19,25; 19,09
$C_7H_{16}SiC_4$. Вычислено %: H 5,41; C 28,20; Cl 47,57; Si 18,82

---

* Данные анализа этого соединения указывают на то, что оно, очевидно, является недостаточно чистым.

12. 1-(Трихлорсилил)-3-(метилдиэтилсилил)пропан

$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)_2$

Вес сырой смеси продуктов реакции 39 *г*, после разгонки их на колонке в 35 теоретических тарелок получено:

1. 5,6 *г* метилдиэтилсилана; т. кип. 98° (749 *мм*).

2. 13,4 *г* 1-(трихлорсилил)-3-(метилдиэтилсилил) пропана; т. кип. 242° (749 *мм*); d_4^{20} 1,0658; n_D^{20} 1,4593; найдено *MR* 71,28; вычислено *MR* 70,97

Найдено %: H 6,79; 6,78; C 34,64;34,58; Cl 38,57; 38,43; Si 19,81; 20,46
$C_8H_{19}Si_2Cl_3$. Вычислено %: H 6,90; C 34,59; Cl 38,30; Si 20,21

13 и 14. Об опытах 13 и 14 см. в табл. 3 и работу [5].

15 и 16. Присоединение CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к $F_2C{=}CF_2$ и $CF_2{=}CFCl$

Подробности опытов и свойства продуктов присоединения нами были описаны ранее [5]. В отличие от $CF_2 = CFCl$ тетрафторэтилен несколько раз подавался в автоклав в виде газа с начальным давлением 7—8 *атм*. В случае CH_3SiHCl_2 нагрев при 160° продолжался 17 *ч*, в случае $C_2H_5SiHCl_2$ — 28 *ч*. В первом случае вес сырых продуктов реакции составлял 104 *г*, во втором — 145 *г*.

При разгонке продуктов присоединения CH_3SiHCl_2 к $CF_2{=}CF_2$ на колонке в 35 теоретических тарелок кроме $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2H$ [5] выделен в количестве 6,1 *г* $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$; т. кип. 138° (753 *мм*); d_4^{20} 1,5119; n_D^{20} 1,3570.

17. Циклогексилметилдихлорсилан $(CH_3)(Cl)_2SiC_6H_{11}$

После разгонки продуктов реакции на колонке получено:

1. 60,5 *г* метилдихлорсилана; т. кип. 41° (752 *мм*);

2. 51 *г* циклогексена; т. кип. 82,4 (752 *мм*).

3. 8,7 *г* циклогексилметилдихлорсилана; т. кип. 201° (752 *мм*); d_4^{20} 1,0953; n_D^{20} 1,4724; найдено *MR* 50,44; вычислено *MR* 50,56

Найдено %: C 42,76; 42,55; H 7,24; 7,21; Cl 35,81; Si 14,64; 14,53
$C_7H_{14}SiCl_2$. Вычислено %: C 42,64; H 7,16; Cl 35,97; Si 14,23

Попытки присоединить метилдихлорсилан к циклогексену с тем же катализатором, но при более низких температурах (160°), окончились безуспешно.

18. 1-(Триметилсилил)-3-(метилдихлорсилил) пропан

$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Si(Cl)_2(CH_3)$

Вес сырого продукта 43 *г*; после разгонки его на колонке получено:

1. 11 *г* метилдихлорсилана; т. кип. 42° (751 *мм*).

2. 8,6 *г* триметилаллилсилана; т. кип. 85,6°.

3. 17,3 *г* 1-(триметилсилил)-3-(метилдихлорсилил) пропана; т. кип. 201° (751 *мм*); d_4^{20} 0,9730; n_D^{20} 1,4428; найдено *MR* 62,44; вычислено *MR* 62,32

Найдено %: C 36,41; 36,46; H 7,92; 7,82; Cl 30,84; 31,23; Si 24,79; 24,72
$C_7H_{18}Si_2Cl_2$, Вычислено %: C 36,67; H 7,92; Cl 30,93; Si 24,48

19. Присоединение $CH_3(Cl)_2SiH$ к бутадиену

При разгрузке автоклава выделилось небольшое количество газа. Вес сырого продукта 145 *г*; после разгонки его на колонке получено:

1. 63 *г* метилдихлорсилана; т. кип. 41° (748 *мм*).

2. 16,6 *г* винилциклогексена $CH_2{=}CH-C_6H_9$; т. кип. 128,5° (750 *мм*); d_4^{20} 0,8274; n_D^{20} 1,4649; найдено *MR* 36,14; вычислено *MR* 36,10.

3. 25,2 *г* (γ-метилаллил)метилдихлорсилана; т. кип. 147° (750 *мм*); d_4^{20} 1,0463; n_D^{20} 1,4519; найдено *MR* 43,50; вычислено *MR* 42,96. Наличие $(CH_3)Cl_2SiCH_2CH{=}CHCH_3$ подтверждается тем, что в спектре комбинационного рассеяния света этилированного продукта $(CH_3)(C_2H_5)_2SiC_4H_7$ наблюдаются характерные частоты лишь группы $\equiv SiCH_2-CH=CH-$ $-CH_3$ ((1662 $см^{-1}$, 1646 $см^{-1}$) *

	Найдено %: H 6,14; 6,05; C 36,94; 36,99; Si 16,49; 16,45
$C_5H_{10}SiCl_2$.	Вычислено %: H 5,96; C 35,51; Si 16,59

4. 40 *г* остатка, из которого разгонкой в вакууме удалось выделить 10 *г* β-(циклогексен-3) этилметилдихлорсилана — $(CH_3)(Cl)_2SiCH_2CH_2-C_6H_9$; т. кип. 79,5—80,5° (3 *мм*); d_4^{20} 1,0771, n_D^{20} 1,4829; найдено *MR* 59,17; вычислено *MR* 59,35

	Найдено %: C 48,65; 48,72; H 7,35; 7,35; Si 12,58; 12,46; Cl 31,74; 31,46
$C_9H_{16}SiCl_2$.	Вычислено %: C 48,43; H 7,23 Si 12,57; Cl 31,77

20 Присоединение $C_2H_5SiHCl_2$ к бутадиену

Вес сырой смеси продуктов реакции 225 *г*. После разгонки продуктов реакции на колонке получено:

1. 24 *г* этилдихлорсилана; т. кип. 74,5° (760 *мм*).

2. 16,6 *г* винилциклогексена $CH_2{=}CH-C_6H_9$; т. кип. 128,5° (760 *мм*).

3. 77 *г* (γ-метилаллил) этилдихлорсилана, т. кип. 171,5° (768 *мм*); d_4^{20} 1,0450; n_D^{20} 1,4566; найдено *MR* 47,69; вычислено *MR* 47,47

	Найдено %: H 6,74; 6,67; C 39,36; 39,55; Cl 38,59; 38,50; Si 14,90; 14,93
$C_6H_{12}SiCl_2$.	Вычислено %: H 6,61; C 39,35; Cl 38,72; Si 15,32

Наличие (γ-метилалил) этилдихлорсилана было доказано следующим образом: а) из продукта присоединения этилдихлорсилана к бутадиену при реакции с C_2H_5MgBr был получен $(C_2H_5)_3SiC_4H_7$; т. кип. 183,8—188° (749 *мм*); d_4^{20} 0,7994; n_D^{20} 1,4485; найдено *MR* 57,10; вычислено *MR* 57,23. В спектре комбинационного рассеяния этого соединения (I) обнаружены следующей частоты*:

(ν $см^{-1}$) 175 (1), 296 (3), 333 (1), 373 (1), 401 (1), 443 (3), 505 (0ш), 543 (2), 566 (5ш), 580 (2), 568 (1), 739 (1), 767 (4), 790 (2), 824 (1), 909 (3ш), 972 (4ш), 1017 (3ш), 1121 (2ш), 1158 (5ш), 1191 (0), 1238 (3), 1265 (4), 1308 (3ш), 1366 (1), 1380 (1), 1420 (4), 1466 (5ш), 1648 (6), 1663 (3), 2883 (10), 2911 (8), 2940 (2), 2960 (8), 2998 (3ш).

б) Из $Cl_3SiCH(CH_3)-\ \ = CH_2$; т. кип. 135,5—136,8° (735 *мм*) и C_2H_5

---

* Спектральный анализ этих соединений был проведен Ю. Н. Егоровым, которому мы весьма благодарны.

MgBr, был получен (α-метилаллил) триэтилсилан $(C_2H_5)_3SiCH(CH_3)-CH=CH_2$; т. кип. 187° (743 *мм*); d_4^{20} 0,8090; n_D^{20} 1,4518; найдено *MR* 56,77; вычислено *MR* 57,23

Найдено %: C 69,91; 69,60; H 13,16; 13,05; Si 15,90; 16,30
$C_{10}H_{22}Si$. Вычислено %: C 70,51; H 13,02; Si 16,47

Спектр комбинационного рассеяния света $(C_2H_5)_3SiCH(CH_3)-CH=CH_2$ (II) содержит следующие частоты*:

(ν *см*$^{-1}$) 174 (1), 463 (2ш), 515 (4ш), 560 (4ш), 746 (2), 797 (0), 889 (3), 968 (4), 1010 (3), 1089 (1), 1115 (3ш), 1140 (1), 1164 (4), 1200 (1), 1240 (3ш), 1305 (4 дв), 1416 (4), 1466 (3ш), 1628 (5), 2880 (5), 2910 (3), 2940 (2), 2960 (3ш), 3000 (2ш), 3085 (0).

Среди наблюдаемых частот соединения (I) совершенно отсутствуют частоты соединения(II), в частности линии, характерные для двойной связи соединения II — 1628 *см*$^{-1}$. Наличие в спектре (I) других характеристических частот двойной связи (1648, 1662 *см*$^{-1}$), которые вместе с частотами 1165, 1308, 1380, 3014 *см*$^{-1}$ наблюдались и у продукта этилирования CH_3-$Si(Cl)_2CH_2CH=CH-CH_3$ (опыт № 19), позволяет думать, что группа $\equiv SiCH_2-CH=CH-CH_3$ этих соединений присутствует в виде как цис-(1648^{-1}), так и транс-(1662 *см*$^{-1}$)конфигураций.

4. 30,6 *г* β-(циклогексен-3) этилэтилдихлорсилана $(C_2H_5)(Cl)_2SiCH_2CH_2C_6H_9$; т. кип. 256,5° (768 *мм*). После разгонки в вакууме продукт имел следующие константы: т. кип. 105° (3 *мм*); d_4^{20} 1,0612; n_D^{20} 1,4845; найдено *MR* 64,01; вычислено *MR* 63,86.

21. Об опыте 21 см. табл. 3 и работу [4].

22 β-(Циклогексен-3) этилэтилдихлорсилан $(C_2H_5)(Cl)_2SiCH_2CH_2C_6H_9$

Вес сырого продукта 103 *г*; после разгонки его на колонке получено:

1. 85 *г* β-(циклогексен-3) этилэтилдихлорсилана; т. кип. 264° (746 *мм*); d_4^{20} 1,0675; n_D^{20} 1,4845; найдено *MR* 63,64; вычислено *MR* 63, 86

Найдено %: C 50,63; 50,81; H 7,85; 7,78; Cl 29,11; 29,96; Si 11,86; 11,81
$C_{10}H_{18}SiCl_2$. Вычислено %: C 50,63; H 7,65; Cl 29,89; Si 11,83

2. 9 *г* маслообразного остатка; т. кип. $>$300°

23. Метилэтилхлор- и бромсиланы $(CH_3)(C_2H_5)SiHCl$, $(CH_3)(C_2H_5)SiHBr$

C_2H_5MgBr, полученный из 327 *г* (3 *мол*) C_2H_5Br и 73 *г* Mg в 800 *мл* абсолютного эфира, приливался к 345 *г* (3 *мол*) CH_3SiHCl_2 в 200 *мл* абсолютного эфира. После нагревания в течение 3 *ч* и отделения осадка продукты реакции разогнаны на колонке; получено:

1. 93 *г* $(CH_3)(C_2H_5)SiHCl$ (выход 28,6%); т. кип. 67,5° (748 *мм*); d_4^{20} 0,8830; n_D^{20} 1,4035; найдено *MR* 30,05; вычислено *MR* 30,05

Найдено %: H 8,38; 8,44; C 33,43; 33,48; Cl 31,00; 31,37; Si 26,07; 25,96
C_3H_9SiCl. Вычислено %; H 8,36; C 33,17; Cl 32,64; Si 25,83

2. 22 *г* $(CH_3)(C_2H_5)_2SiH$; т. кип. 77,5° (741 *мм*)

---

* Спектральный анализ этих соединений был проведен Ю. П. Егоровым, которому мы весьма благодарны.

3. 43,5 *г* $(CH_3)(C_2H_5)SiHBr$; т. кип. 90° (741 *мм*); d_4^{20} 1,2076; n_D^{20} 1,4373; найдено *MR* 33,23; вычислено *MR* 33,17

24. Диэтилхлор- и бромсиланы $(C_2H_5)_2SiHCl$, $(C_2H_5)_2SiHBr$

C_2H_5MgBr, полученный из 327 *г* (3 *мол*) C_2H_5Br и 73 *г* Mg в 500 *мл* абсолютного эфира, приливался к 386 *г* (3 *мол*) $C_2H_5SiHCl_2$ в 300 *мл* абсолютного эфира. После нагревания в течение 8 *ч* и отделения осадка продукты реакции разогнаны на колонке; получено:

1. 11 *г* $C_2H_5SiHCl_2$; т. кип. 75° (761 *мм*).
2. 121 *г* (32,8%) $(C_2H_5)_2SiHCl$; т. кип. 99° (739 *мм*).
3. 11 *г* $(C_2H_5)_3SiH$; т. кип. 107° (750 *мм*).
4. 56,5 *г* $(C_2H_5)_2SiHBr$; т. кип. 121° (750 *мм*); d_4^{20} 1,1903; n_D^{20} 1,4472; найдено *MR* 37,53; вычислено *MR* 37,56

25. Метилэтил(триметилен)силан $(CH_3)(C_2H_5)Si<(CH_2)_3$ (Si–CH₂–CH₂–CH₂ цикл)

К 6,8 *г* Mg в 200 *мл* абсолютного эфира прибавлялось 52 *г* γ-хлорпропилметилэтилхлорсилана. Реакционная смесь нагревалась при температуре кипения эфира в течение 5 *ч*. После обработки водой эфирный слой был отделен и высушен над Na_2SO_4; эфир отогнан; продукты реакции разогнаны на колонке; получено 6 *г* (18,8%) $(CH_3)(C_2H_5)Si<(CH_2)_3$ т. кип. 109° (745 *мм*); d_4^{20} 0,7965; n_D^{20} 1,4388; найдено *MR* 37,71; вычислено *MR* 37,29

Найдено %: H 12,30; 12,40; C 63,90; 63,92; Si 24,55; 24,52
$C_6H_{14}Si$. Вычислено %: H 12,35; C 63,08; Si 24,57

26. Этилхлор(триметилен)силан $(C_2H_5)(Cl)Si<(CH_2)_3$

К 15 *г* Mg в 200 *мл* абсолютного эфира приливалось 103 *г* (0,5 *мол*) γ-хлорпропилэтилдихлорсилана. Реакционная смесь нагревалась при температуре кипения эфира в течение 6 *ч*. После отделения осадка и отгонки эфира продукты реакции разогнаны на колонке; получено:

1. 5,9 *г* (8,8%) $(C_2H_5)(Cl)Si<(CH_2)_3$; т. кип. 133,5° (747 *мм*); d_4^{20} 0,9791; n_D^{20} 1,4570; найдено *MR* 37,45; вычислено *MR* 36,92

Найдено %: H 8,39; 8,32; C 44,73; 44,82; Cl 26,15; 25,89; Si 20,73; 20,84
$C_5H_{11}SiCl$. Вычислено %: H 8,23; C 44,60; Cl 26,33; Si 20,84

2. 65 *г* исходного γ-хлорпропилэтилдихлорсилана*; т. кип. 207,5° (743 *мм*).

---

* Выделение из реакции такого значительного количества γ-хлоридов, не реагирующих с Mg при продолжительном нагревании в эфире, очевидно объясняется стабилизирующим влиянием дихлорсилильных групп.

27. (2-Метилтриметилен)метилхлорсилан $(CH_3)(Cl)Si\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}CH—CH_3$

К 14 *г* Mg в 200 *мл* абсолютного эфира приливалось 102,8 *г* (0,5 *мол*) (γ-хлор-β-метилпропил)метилдихлорсилана. Реакционная смесь нагревалась при температуре кипения эфира в течение 17 *ч*. После отделения осадка и отгонки эфира продукты реакции разогнаны на колонке; получено:

1, 4,6 *г* (6,8%) метилхлор-(2-метилтриметилен)силана; т. кип. 118° (740 *мм*); d_4^{20} 0,9473; n_D^{20} 1,4428; найдено *MR* 37,67; вычислено *MR* 37,22

Найдено %:	H 8,38; 8,31;	C 45,35; 45,16;	Cl 25,84; 25,58;	Si 20,46; 20,57
$C_5H_{11}SiCl$. Вычислено %:	H 8,23;	C 44,60;	Cl 26,33;	Si 20,84

2, 31,6 *г* исходного γ-хлорида*; т. кип. 195—196,6° (746 *мм*),

ВЫВОДЫ

1. Показано, что структура исходных гидридсиланов и непредельных соединений при использовании платинированного угля оказывает существенное влияние на реакцию присоединения: наибольший выход продуктов присоединения дают гидридсиланы типа $RSiHCl_2$, R_2SiHCl и непредельные соединения с «активными» двойными связями.
2. Найдено, что при присоединении CH_3SiHCl_2 и $C_2H_5SiHCl_2$ к $F_2C = CF_2$ имеет место реакция теломеризации.
3. Показана возможность получения гидридсиланов типа RR_1SiHBr при реакции $RSiHCl_2$ с R_1MgBr, а также четырехчленных циклов с атомом Si путем циклизации γ-хлоридов, содержащих хотя бы один атом хлора у кремния, при помощи магния.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Wagner, Ам. пат. 2632013; Chem. Abs. 48, 2760 (1954); ам. пат. 2637738 Chem. Abs. 48, 8254 (1954).
2. D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem. 46, 2363 (1954).
3. А. Д. Петров, Х. М. Миначев, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, ДАН 112, 273 (1957).
4. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, ДАН 106, 76 (1956).
5. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 628.
6. C. A. Burkhard, R. H. Krieble, J. Am. Chem. Soc. 69, 2688 (1947).
7. E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 484 (1948).
8. Н. П. Сметанкина, Канд. диссертация, Москва, 1956 г.
9. L. H. Sommer, G. A. Baum, J. Am. Chem. Soc. 76, 5002 (1954).
10. R. N. Haszeldine, R. I. Markloy, J. Chem. Soc. 1956, 962.
11. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, ДАН 112, 271 (1957).

* См. сноску на стр. 1216.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, Л. М. ФЕОФАНОВА и Ю. П. ЕГОРОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ н.НОНАНА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ АЛЮМОСИЛИКАТЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

При изучении каталитических свойств металлов восьмой группы в превращениях алканов и пяти- и шестичленных цикланов под давлением водорода в проточной системе в ряде наших работ [1—3] было показано, что химическая природа носителя и изменение условий проведения опытов существенным образом меняют свойства катализатора и характер превращений углеводородов в контакте с ними. Например, влияние носителя было наглядно показано в превращениях этилциклопентана. Так, на Pt — Al_2O_3 этилциклопентан изомеризовался с расширением цикла в метилциклогексан и далее дегидрировался в толуол (содержание толуола в катализате составляло 44%). Часть углеводорода претерпевала изомеризацию в 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны; кроме того, в небольшой степени протекал гидрогенолиз пятичленного цикла. Весьма отличные данные получались при применении платинированного силикагеля. В этом случае большая часть исходного этилциклопентана претерпевает гидрогенолиз с образованием алканов нормального и изостроения. Роль носителя была также продемонстрирована на примере превращений метилциклогексана на Ru- и Rh-катализаторах; будучи отложенными на SiO_2, они вызывали значительное расщепление как исходного углеводорода, так и продуктов его превращений, что в значительно меньшей степени наблюдалось в случае нанесения этих металлов на Al_2O_3.

В развитие ранее проведенных исследований представлялось интересным изучить в тех же условиях специфические свойства платинового катализатора с малым содержанием активного металла, отложенного на смешанном носителе ($Al_2O_3 + SiO_2$). Для этой цели нами в качестве носителя был применен промышленный алюмосиликатный катализатор крекинга. В качестве объекта исследования был использован н. нонан, превращения которого и изучались на указанном катализаторе. Проведенные нами опыты показали, что в условиях повышенных температуры и давления водорода в проточной системе, в присутствии Pt-алюмосиликатного катализатора при температуре 400° и давлении водорода 20 *атм*, глубина превращения этого углеводорода достигает 100%, причем образуется значительное количество ароматических (10,2%) и легких углеводородов, выкипающих до 40° (более 53% в расчете на катализат). Содержание изопарафинов в катализате составляет 46,3%. При снижении температуры реакции до 360° гидрокрекинг протекает в значительно меньшей степени; углеводородов, выкипающих до 40°, получается 17,6% и изопарафинов $\sim$ 63%. Полнота превращений н. нонана составляет 70,5%,

Специальным опытом было показано, что в присутствии взятого нами в качестве носителя алюмосиликата при 400° и 20 *атм* полнота превращения н. нонана составляет всего 13%. Содержание изопарафинов в катализате составляет $\sim$ 14,2%. Ароматических углеводородов при этом не образуется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носитель. В качестве носителя для приготовления катализатора был использован алюмосиликатный катализатор крекинга с Салаватской фабрики состава: SiO_2 — 89,15%; Al_2O_3 — 10,5%; Na_2O — 0,2% и Fe_2O_3— 0,15%. Кипячением с разбавленной (1:2) соляной кислотой из алюмосиликата удалялись примеси железа, после чего катализатор промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора, сушился при 120° и прокаливался при 500° в муфельной печи в течение 4 *ч*. Удельная поверхность* алюмосиликата, определенная динамическим методом [4] по изотермам адсорбции бензола при 20°, составляла 190 *м*²/*г*. Кислотность, выраженная в pH, 5,6.

Катализатор. Катализатор готовился пропитыванием носителя разбавленным раствором H_2PtCl_6 при комнатной температуре. Приготовленный таким образом катализатор сушился при 110° в течение 5 *ч*, затем помещался в стеклянную трубку и восстанавливался в токе электролитического водорода при 330° в течение 10 *ч*. Кислотность восстановленного катализатора соответствовала 6,15 pH.

н. Нонан. Взятый для исследования н. нонан был получен нами дегидратацией н. нонилового спирта с последующим гидрированием нонена в автоклаве на скелетном никелевом катализаторе. После очистки и перегонки на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок полученный углеводород имел следующие свойства: т. кип. 149,5 — 150,6° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4059; d_4^{20} 0,7178, AT (анилиновая точка) 74,8; найдено *MR* 43,76; для C_9H_{20} вычислено *MR* 43,87. В литературе [5] для этого углеводорода приводятся следующие данные: т. кип. 150,77 (760 *мм*); n_D^{20} 1,4054; d_4^{20} 0,7176; AT 74,9.

Аппаратура и условия проведения опытов. Использованная аппаратура описана в нашем предыдущем сообщении [6]. Опыты проводились при 400 и 360° и 20 *атм* давления водорода при объемной скорости подачи н. нонана 1,2 *л*/*л* катализатора в час и соотношении углеводорода к водороду 1 : 5. В каждый опыт бралось от 120 до 150 *г* углеводорода.

Таблица 1

Свойства катализатов н.нонана

Давление H_2—20 *атм*, v 1,1 $ч^{-1}$: H_2 : углеводород = 5

№ опыта	Катализатор	Температура опыта в °С	Свойства катализата после отгонки легкой фракции до 40°		Содержание различных углеводородов в вес. % в расчете на катализат						Состав газа		Глубина превращения углеводорода в %
			n_D^{20}	d_4^{20}	углеводороды, выкипающие до 25°	изопентан	н. пентан	изопарафины	ароматические углеводороды	неизмененный н. нонан	H_2	C_nH_{2n+2}	
1	1% Pt на алюмосиликате	400	1,4182	0,7073	18,2	15,7	19,3	46,3	10,2	—	88,8	12,2	100,0
2	1% Pt на алюмосиликате	360	1,4075	0,7168	—	10,0	7,6	63,0	Следы	13,6	97,0	2,8	70,5
3	Алюмосиликат	400	1,4073	0,7174	—	—	—	14,2	Следы	84,0	100	—	13,0

* Удельная поверхность алюмосиликата была определена В. А. Афанасьевым, за что авторы выносят ему свою благодарность.

Таблица 2

Фракционный состав и свойства ароматических углеводородов, выделенных из катализата н. нонана, полученного на Pt-алюмосиликате при 400°

№ фракции	Свойства полученных фракций			Вес фракции в г	Выход в вес. %		Результаты оптического исследования
	пределы выкипания фракции в °С	n_D^{20}	d_4^{20}		на катализат	на исходный углеводород	
I	92—109	1,4835	—	0,6	0,6	0,42	Не исследовалась
II	109—112	1,4963	0,8664	1,6	1,5	1,12	Толуол
III	112—135,0	1,4963	—	0,7	0,7	0,5	
IV	135—147,0	1,4950	0,8605	1,6	1,5	1,12	5% ортоксилола, 30% параксилола и 65% метаксилола
V	147—151	1,4960	—	0,42	0,41	0,29	Не исследовалась
VI	151—165,3	1,4985	0,8683	4,1	4,0	2,9	Основной продукт псевдокумол; кроме того, в меньшем количестве содержатся 1-метил-2-этилбензол, 1-метил-3-этилбензол и, вероятно, мезитилен

Примечание. Разгонка производилась с добавлением 5 *мл* декалина (т. кип. 185—188°).

Таблица 3

Результаты оптического исследования катализатов н. нонана

Пределы выкипания фракции в °С	Наименование идентифицированных углеводородов	Катализаторы		
		Pt — на алюмосиликате		алюмосиликат
		Температура опыта в °С		
		400	360	400
		Количество в вес. % на катализат		
50—60	2,2-Диметилбутан	0,2	0,1	—
60—65	2-Метилпентан, 3-Метилпентан	6,9	3,7	—
65—70	н. Гексан	2,1	1,2	—
90—100	н. Гептан	1,6	1,2	—
125—135	В основном 2,6-диметилгептан	1,8	4,5	2,2
135—140	Смесь моно- и дизамещенных C_9 в равных количествах	2,2	8,4	2,1
140—145	Преобладают монозамещенные алканы C_9	1,8	25,6	4,5
145—149	Смесь монозамещенных алканов C_9 и н. нонана	—	5,3	10,9
149—151 (766)	н. Нонан	—	11,0	64,5

римечание. Во фракции 65—70° предполагается присутствие метилциклопентана (судя по АТ 60,5°) в количестве 32 — 33%.

Исследование катализатов. Продукты катализа н. нонана исследовались с применением методов хроматографической адсорбции, четкой ректификации и снятием спектров комбинационного рассеяния света и инфракрасных спектров. Газообразные продукты анализировались в приборе Орса-Лунге и на хроматермографе.

Свойства полученных катализатов и содержание углеводородов различных классов (в пересчете на катализат) представлены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, при снижении температуры опыта на 40° (с 400

до 360°) в катализате, полученном при 360°, углеводороды, выкипающие до 25°, вообще отсутствуют, а содержание изопентана уменьшается на 6%, пентана — на 11,7%; при этом также в 3 раза снижается содержание предельных углеводородов в газе. Следовательно, для данного катализатора наиболее оптимальной температурой опыта является 360°, при которой обеспечивается высокий процент конверсии углеводорода, значительный выход (63%) изопарафинов и небольшое газообразование.

Катализаты, полученные в опытах как при 400°, так и при 360°, были подвергнуты дебутанизации. Собранные газы были проанализированы хроматермографическим методом. Газ, полученный в первом опыте (400°), состоял из 62% пропана и 37% н.бутана, во втором опыте (360°) — из 30% бутана и 70% пропана. Углеводороды, выкипавшие в пределах 25—33° (n_D^{20} 1,3540; d_4^{20} 0,6173) и 33—40° (n_D^{20} 1,3580; d_4^{20} 0,6272), по своим свойствам отвечали изопентану и н.пентану. Природа углеводородов, выделенных из катализата, полученного в первом опыте и выкипавших до 25°, ближе не исследовалась; по-видимому, они состояли из смеси бутанов и неопентана.

Ароматические углеводороды (в количестве 10 г), выделенные из катализата н. нонана (опыт № 1) адсорбцией на силикагеле, разгонялись на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок. Фракционный состав и свойства их приведены в табл. 2. В этой же таблице даны результаты оптического анализа некоторых выделенных фракций.

Оставшиеся после отделения ароматических углеводородов парафиновые углеводороды разгонялись на фракции, которые затем исследовались методом комбинационного рассеяния или снятием инфракрасных спектров. В табл. 3 представлены результаты оптического исследования с указанием количества найденных углеводородов, выраженного в весовых процентах на катализат. Часть фракций из-за незначительного количества вещества идентифицировать не удалось.

На основании исследования катализатов можно предложить следующую схему превращений н.нонана на платинированном силикагеле в принятых нами условиях (см. стр. 1221).

ВЫВОДЫ

1. Изучены каталитические свойства Pt-алюмосиликатного катализатора, содержащего 1% мелкодисперсной платины, в превращениях н. нонана при 400 и 360° под давлением водорода 20 *атм* в проточной системе. Показано, что в принятых условиях исходный углеводород претерпевает ряд глубоких превращений, причем характер и степень этих превращений в значительной мере определяются температурой опыта.

2. Найдено, что в контакте с указанным катализатором при температуре 400° глубина превращения н. нонана составляет 100%. При этом основными реакциями являются изомеризация, гидрокрекинг и дегидроциклизация исходного углеводорода. Степень гидрокрекинга значительно уменьшается при снижении температуры до 360°; при этой температуре выход изомерных алканов составляет ~63%.

3. При 400° и 20 *атм* давления водорода степень превращения н. нонана на алюмосиликатном катализаторе составляет всего лишь 14%.

4. Исследованный платино-алюмосиликатный катализатор может применяться для реформирования бензинов с целью повышения их октановых характеристик.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступила
2. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 95, 1211 (1954).
2. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 99, 777 (1954).
3. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 501.
4. В. Н. Афанасьев, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, М., 1955.
5. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М. 1953, стр. 26.
6. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина Изв. АН. СССР, ОХН, 1954, 1067.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, М. А. РЯШЕНЦЕВА и Н. Ф. КОНОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

СООБЩЕНИЕ 1. РЕФОРМИРОВАНИЕ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С Т. КИП. 96—114° ИЛЬСКО-ХАДЫЖЕНСКОЙ НЕФТИ НА ПЛАТИНО-КРЕМНЕЗЕМНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Одна из наиболее важных отраслей нефтепереработки — каталитическое реформирование бензинов и лигроинов нефтей различного происхождения — предназначена для получения высокооктановых авиа- и автотоплив и концентратов ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол и ксилолы). Превращение содержащихся в бензинах нафтеновых и парафиновых углеводородов состава C_6 — C_8 в ароматические и изопарафиновые (с тем же или меньшим числом углеродных атомов) происходит в присутствии металлических (Pt, Pd и др.) или окисных (Cr_2O_3, MoO_3 и др.) катализаторов, отложенных на такие носители, как Al_2O_3, SiO_2, Al_2O_3—SiO_2 и др. Эти металлы, окислы и носители, обладающие порознь либо гидрирующими и дегидрирующими свойствами (Pt, Pd), в основном дегидрирующими (MoO_3) или же крекирующими (алюмосиликат), взятые совместно, кроме сохранения своих первоначальных функций, приобретают также в большинстве случаев и изомеризующие свойства. Такие катализаторы известны под названием бифункциональных [1, 2].

Основными реакциями, протекающими в присутствии этих катализаторов, являются: дегидрогенизация шестичленных цикланов, изомеризация нормальных парафинов и дегидроциклизация их в ароматические углеводороды, а также изомеризация пятичленных цикланов в шестичленные с дальнейшей дегидрогенизацией последних и, наконец, гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов, сопровождающийся образованием парафинов с меньшим молекулярным весом нормального и изо-строения. Основные ракции сопровождаются побочными — обессериванием и деметилированием. Ведущая роль в открытии большинства этих реакций принадлежит советским ученым [3—6].

За последние годы появились как отечественные, так и зарубежные работы по изучению каталитических превращений индивидуальных углеводородов нефтяного происхождения (состава C_6 — C_8) [7 — 14] и их естественных смесей (бензинов и лигроинов [15 — 17] при 450—480° и повышенном давлении водорода (до 60 *атм*) (в целях подавления процессов отложения «кокса» и серы на катализаторе, так как последнее приводит к падению активности катализатора).

На результаты превращений (реформирования) бензинов, помимо состава катализатора, оказывают значительное влияние условия проведения процесса. Выбор этих условий (температура, давление, скорость контактирования, соотношение рециркулирующих газов и подаваемого продукта) зависит от состава исходного сырья и от назначения процесса (получение высокооктанового авто- или авиатоплива или концентратов ароматических углеводородов).

В работах [11 — 13] двоих из авторов было показано, что платинированный силикагель обладает хорошими каталитическими свойствами при превращении над ним некоторых индивидуальных углеводородов. Так, при контактировании в проточной установке н. гептана при 460° и 20 *атм* давления водорода он претерпевал дегидроциклизацию с образованием ароматических углеводородов (выход 23%), изомеризацию и гидрокрекинг. В тех же условиях из метилциклогексана получался толуол (выход 95%), а этилциклопентан претерпевал гидрогенолиз и частичную изомеризацию с расширением цикла и последующей дегидрогенизацией.

Настоящее исследование проводилось с целью изучения возможностей применения платинированного силикагеля для реформирования фракции с т. кип. 96—114°, выделенной из прямогонного бензина Ильско-Хадыженской нефти, а также с целью установления оптимального режима процесса, обеспечивающего максимальный выход ароматических углеводородов. Одновременно изучалась стабильность катализатора при условии сохранения его активности при выбранном режиме.

Приготовление катализатора. Катализатор с содержанием 0,5% платины приготовлялся пропитыванием силикагеля раствором платинохлористоводородной кислоты. Силикагель (с Воскресенского химкомбината) предварительно измельчался до зерен размером 1,5—2,5 *мм*, обрабатывался при кипячении соляной кислотой и далее отмывался от ионов хлора дистиллированной водой, высушивался и прокаливался при 500° в муфельной печи в течение 2 *ч*. 300 *мл* приготовленного таким образом катализатора загружалось в контактный реактор.

Характеристика исходной фракции бензина. В качестве сырья была использована фракция с т. кип. 96—114° прямогонного бензина Ильско-Хадыженской нефти; она имела n_D^{20} 1,4115; d_4^{20} 0,7392 и содержала 6 объемн. % ароматических углеводородов и 0,0025 % серы.

Разгонка по Энглеру

Начало кип. 96°	60%—100,0°
5% 97,0°	70%—101,0°
10%—97,0°	80%—103,0°
20%—98,0°	90%—105,0°
30%—99,0°	97,5%—114,0°
50%—100,0°	конец кип. 114,0°

Групповой углеводородный состав фракции: нафтеновые углеводороды 39,0 объемн. %, парафиновые — 55,0 объемн. % и ароматические 6,0 объемн. %

Аппаратура. Реформирование проводилось в блочном реакторе, снабженном электронагревом с автоматическим регулированием температуры в пределах ±2°. Замер и регулирование температуры осуществлялись при помощи термопар и электронных потенциометров. Каталитическая трубка из нержавеющей стали ЭЯ1Т с внутренним диаметром 40 *мм* и высотой 800 *мм* была установлена в алюминиевом блоке, выдерживающем температуру до 500°.

Ниже представлена схема установки проточного типа для работы под давлением до 50 *атм* с рециркуляцией газообразных продуктов. Исходное сырье подается из мерника *3* при помощи насоса *4* в испаритель *2*. Водород перед началом процесса поступает в испаритель *2*, где смешивается с парами бензина. Парогазовая смесь направляется в реактор *1*. Продукты реакции поступают в конденсатор-холодильник *6* и далее — в один из газосепараторов-приемников *7*, в котором происходит отделение жидкого катализата от газообразных продуктов реакции. Эти последние поступают затем в ловушку-абсорбер *8*, содержащую диэтаноламин, с целью поглощения находящегося в газовой смеси сероводорода. Из ловушки газообразные продукты при помощи циркуляционного насоса *9* через маслоотделитель *10*, газовый счетчик *11* и заполненные активиро-

ванным углем адсорберы-ловушки *12* (для отделения от паров масла) и через испаритель *2* направляются в реактор *1*. Избыток газообразных продуктов выпускается в атмосферу через ловушку с активированным углем и газовые часы. Для дозировки, прокачки и контроля расхода жидких и газообразных продуктов употреблялись: а) поршневый насос для жидкости *4* с регулируемой производительностью от 0,1 до 1 *л/ч* при давлении до 50 *атм*; б) газовый циркуляционный насос *9* с регулируемой произво-

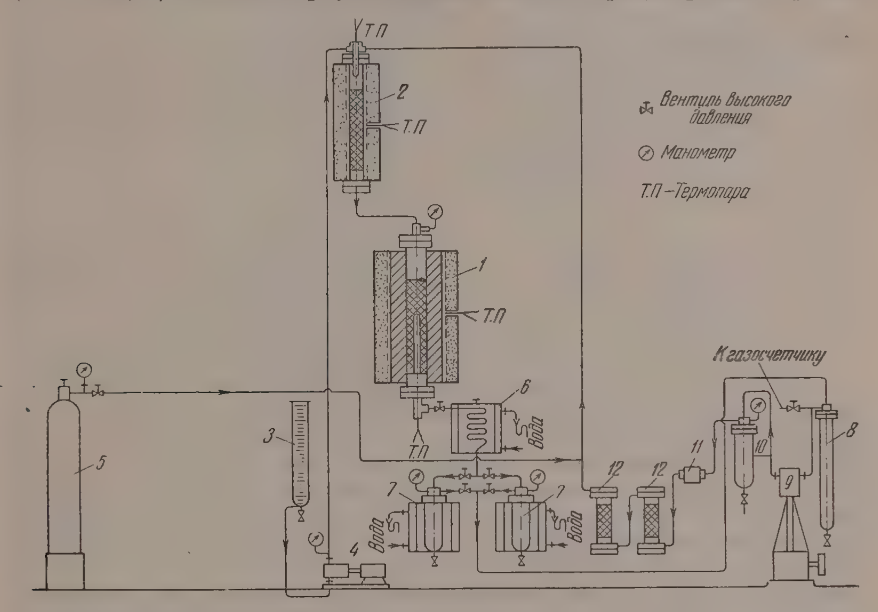


Схема установки для реформирования бензинов: *1* — реактор; *2* — испаритель; *3* — мерник; *4* — насос для жидкости; *5* — баллон с водородом; *6* — конденсатор; *7* — сепараторы; *8* — ловушка-абсорбер; 9 — газовый циркуляционный насос; *10* — маслоотделитель; *11* — газовый счетчик; *12* — ловушки-адсорберы

дительностью от 600 до 3500 *л/ч* (до 50 *атм*); в) счетчик газов *11*, изготовленный по образцу мокрых газовых часов (в качестве запирающей жидкости был использован керосин). Механизм часов был заключен в стальной корпус, рассчитанный на рабочее давление до 50 *атм*. Для учета расхода циркулирующего газа замерялось число оборотов счетчика в единицу времени.

Проведение опытов. Температура в реакторе повышалась до требуемой опытом (450—480°) при пропускании слабого тока водорода, после чего давление водорода также соответственно повышалось. Далее включался поршневой насос для подачи сырья с заранее отрегулированной скоростью* и циркуляционный газовый насос; при этом устанавливалось заданное опытом соотношение (в молях) водорода и сырья (H_2:НС). Исходный продукт пропускался над катализатором в течение часа (предопытный период), за время которого устанавливались скорость его подачи, температура и давление. После удаления жидких продуктов катализа, накопившихся в предопытный период, обычно проводился 8—10-часовой опыт.

Анализ исходных и конечных продуктов. В катализатах (так же, как и в исходном продукте) определялись коэффици нт лучепреломления, удельный вес, содержание ароматических углеводородов (сернокислотным

* Объемная скорость подачи в литрах исходного продукта на литр к т ализатора в час ($V ч^{-1}$)

методом) и сернистых соединений (ламповым методом), а также проводилась разгонка, по Энглеру, исходного продукта и катализата. Газообразные продукты анализировались в аппарате Орса-Лунге и на 98% состояли из водорода. Потери бензина составляли при установившемся режиме 2—3% по весу от исходного сырья. Было изучено влияние общего давления, температуры, скорости подачи бензина (фр. с т. кип. 96—114°) и соотношений водорода и бензина на содержание ароматических углеводородов в катализате.

Таблица 1

Влияние давления на глубину превращений фракции с т. кип. 96—114°

(450°, V 0,9—1,0 $ч^{-1}$, 5 H_2 : НС)

№ опыта	Давление в *атм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в объемн. %
15	10,0	1,4305	0,764	33,5
8	15,0	1,4290	0,762	31,0
12	20,0	1,4285	0,760	29,5
18	30,0	1,4260	0,756	27,0
16	35,0	1,4260	0,756	27,0

Давление. Влияние общего давления на содержание ароматических углеводородов в катализате было исследовано при V 0,9 — 1,0 $ч^{-1}$, 450° и 5 H_2 : НС. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Прирост ароматических углеводородов совершается преимущественно за счет реакции дегидрогенизации гидроароматических углеводородов (так как специальными опытами было установлено, что в исходной фракции содержится ~24% шестичленных нафтенов) и лишь незначительное (3,5%) количество их образуется в результате вовлечения в реакцию углеводородов других классов. Уменьшение содержания ароматическх углеводородов с ростом давления хорошо согласуется с влиянием давления на равновесный состав системы метилциклогексан — толуол при температурах 300—500° [18]. Так, если при 450° и 20 *атм* давления водорода метилциклогексан нацело превращается в толуол, то при 35 *атм* превращение метилциклогексана протекает лишь на 90%.

Известно [16, 19], что повышение давления способствует сохранению активности катализатора и одновременно несколько снижает глубину реакции дегидрогенизации. Для дальнейших опытов нами было принято давление 20 *атм*, при котором степень дегидрогенизации падала незначительно Известно также, что повышение давления приводит к увеличению глубины реакций гидрокрекинга парафиновых углеводородов. Однако при повышении давления от 10 до 35 *атм* заметного увеличения газообразования (оставшегося на прежнем незначительном уровне) не наблюдалось, что позволяет сделать заключение о небольшом удельном весе реакций гидрокрекинга в присутствии катализатора 0,5% Pt — SiO_2.

Соотношение H_2 : НС. Влияние соотношения H_2 : НС на содержание ароматических углеводородов в катализате было исследовано при 450°, 20 *атм* и V 0,9—1,0 $ч^{-1}$. Величина H_2 : НС изменялась в пределах от 5 до 10, поскольку меньших значений H_2 : НС достичь не удалось по техническим причинам. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние соотношения H_2 : НС на глубину превращений фракции с т. кип. 96—114°

(450°, 20 *атм.*, V 0,9—1,0 $ч^{-1}$)

№ опыта	Соотношение H_2 : НС	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в объемн. %
12	5,7	1,4285	0,760	29,5
17	7,2	1,4290	0,762	30,0
13	10,8	1,4270	0,758	28,5

Как следует из данных табл. 2, увеличение соотношения H_2: НС незначительно сказывается на содержании ароматических углеводородов в катализате. В дальнейших опытах нами было принято соотношение 7,2 H_2: НС.

Объемная скорость. Влияние объемной скорости подачи исходной фракции бензина на содержание ароматических углеводородов в катализате было исследовано при 450°, 20 *атм* и 7,2 H_2 : НС. Величина объемной скорости (V) изменялась от 0,8 до 2,15 $ч^{-1}$. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние объемной скорости подачи на глубину превращений фракции с т. кип. 96—114°

(450°, 20 *атм*, 7,2H_2 : НС)

№ опыта	Объемная скорость в $ч^{-1}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в объемн. %	Пределы выкипания катализата в °С
7	0,8	1,4290	0,762	30,0	83—127
15	1,05	1,4270	0,758	28,5	86—117
24	1,55	1,4240	0,753	22,0	91—115
25	2,15	1,4235	0,752	21,0	91—114

Из данных табл. 3 следует, что содержание ароматических углеводородов снижается на 9% при увеличении скорости подачи в 2,7 раза. Поскольку вопрос об оптимальной скорости подачи исходного продукта тесно связан с производительностью единицы рабочего объема контактного реактора при заданной глубине превращения фракции (которая может быть и невысокой) мы, добиваясь максимального выхода ароматических углеводородов, устанавливали объемную скорость в пределах 0,8 — 1 $ч^{-1}$. Однако уменьшение V до 0,8 $ч^{-1}$ способствует некоторому облегчению фракционного состава катализата (начало кип. 83° вместо начала кип. 96° для исходного продукта — см. табл. 3), что свидетельствует о заметном росте реакции гидрокрекинга.

Температура. Известно [20], что температура оказывает значительное влияние на глубину превращений как нафтеновых, так и парафиновых углеводородов, вследствие чего выбор опитмальной температуры является особенно важным. Поскольку в случае превращения фракции с т. кип. 96—114° над Pt — SiO_2 при 450° не наблюдалось заметного гидрокрекинга парафиновых углеводородов (а следовательно и газообразования), повышение температуры в пределах 20 — 30° не должно было повлечь развития реакций гидрокрекинга, а лишь повысить скорость реакции дегидрогенизации.

Влияние изменения температуры в пределах 450—480° на содержание ароматических углеводородов в катализате было исследовано при 20 *атм*. V 1 $ч^{-1}$ и 7,2 H_2 : НС. Поскольку катализатор проводил реакцию уже в течение 152 *ч*, активность его несколько снизилась, чем объясняется уменьшение содержания ароматических углеводородов в катализате (с 30 до 25,5%) при 450°. Результаты опытов помещены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние температуры на результаты превращений фракции с т. кип. 96—114°

(20 *атм*, V 1,0 $ч^{-1}$, 7,2 H_2 : НС)

№ опыта	Температура в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в объемн. %
27	450	1,4255	0,754	25,5
29	470	1,4260	0,756	27,0
32	480	1,4285	0,760	29,5

Как следует из данных табл. 4, увеличение температуры с 450 до 480° повысило содержание ароматических углеводородов до 29,5%. При этом степень газообразования осталась на прежнем уровне (2%). Таким обра-

зом, повышение температуры способствует повышению дегидрирующей активности катализатора и не влияет заметно на газообразование при переработке фракций нефтей смешанного основания в присутствии катализатора 0,5% $Pt-SiO_2$. При 480° катализатор применялся в реакции еще ~150 *ч*, не снижая заметно своей активности.

ВЫВОДЫ

1. Установлен оптимальный режим (480°, 20 *атм*, *V* 1 $ч^{-1}$; 7,2H_2 : НС. для ароматизации на катализаторе 0,5% Pt — SiO_2 фракции с т. кип.) 96—114° прямогонного бензина Ильско-Хадыженской нефти с максимальным выходом ароматических углеводородов за счет дегидрогенизации шестичленных нафтенов.

2. Показано, что катализатор 0,5% Pt — SiO_2 обнаруживает в условиях указанного режима в основном дегидрирующие свойства. Изомеризующие, дегидроциклизующие и гидрокрекирующие свойства выражены весьмо слабо, о чем свидетельствует незначительный прирост ароматических углеводородов за счет углеводородов других классов, кроме гидроароматических, и небольшое газообразование (не более 2%).

3. Катализатор может быть использован для получения с высоким выходом концентратов ароматических углеводородных из малосернистых бензинов нефтей нафтеновых и смешанных оснований.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. F. Oblad, Ind. Eng. Chem. 45, 134 (1953).
2. H. Heinemann, G. A. Mills, H. Shalit, W. Buggs, Brennst.-Chem. 35, 368 (1954).
3. Н. Д. Зелинский, ЖРХО 43, 1220 (1911); Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ЖОХ 4, 901 (1934); ЖПХ 9, 260 (1936).
4. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ 7, 328 (1937).
5. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ДАН 1, 343 (1936).
6. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова и А. И. Сиова, Химия твердого топлива 7, 59 (1937).
7. V. Haensel, G. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 43, 2102 (1951).
8. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 269.
9. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 879.
10. F. G. Ciapetta, J. B. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 147 (1953).
11. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 99, 777 (1954).
12. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л.М. Феофанова, Е. Г. Трещова, и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1067.
13. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 501.
14. W. P. Hettinger, C. D. Keith, J. L. Gring, J. W. Teter, Ind. Eng. Chem. 47, 719 (1955).
15. M. L. Kastens, R. Sutherland, Ind. Eng. Chem. 42, 582 (1951).
16. V. Haensel, Petr. Process 5, 82 (1950).
17. G. R. Donaldson, L. F. Pasik, V. Haensel, Ind. Eng. Chem. 47, 731 (1955).
18. B. H. Danziger, Ind. Eng. Chem. 47, 1495 (1955).
19. Г. Н. Маслянский, Е. М. Межебовская и В. С. Холявко, Сб. трудов ЦИАТИМ, М., 1947, 4, 98.
20. В. И. Каржев, Д. И. Орочко и Е. М. Хейфец, Труды ВНИГИ, вып. 2, М.—Л., 1950, стр. 104.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

И. Н. НАЗАРОВ и А. В. СЕМЕНОВСКИЙ

ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ФАКТОР В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 2

Ранее мы сообщали [1, 2] об исследовании направленности реакции хлорметилирования ароматических соединений. Было показано, что при хлорметилировании последовательного ряда замещенных ароматических углеводородов: толуола, этилбензола, кумола и трет. бутилбензола имеет место постепенное уменьшение количества образующихся орто-изомеров и соответствующее увеличение количества пара-изомеров вследствие увеличения объема алкильного заместителя (стерический фактор).

Для более подробного выяснения влияния строения радикала в бензольном ядре на направленность электрофильного замещения представляло интерес расширить круг радикалов-заместителей, в частности изучить влияние на направленность реакции электрофильного замещения различных радикалов нормального строения, радикалов с более удаленным разветвлением цепи от бензольного ядра, чем в случае изопропилбензола, а также радикалов циклического строения. С этой целью, кроме хлорметилирования приведенного выше ряда ароматических углеводородов, в строго аналогичных условиях проводилось хлорметилирование н. пропилбензола, н. бутилбензола, изобутилбензола и циклогексилбензола. Относительно перечисленных углеводородов имеются литературные указания об исключительном образовании парахлорметильных производных [3]. Однако проведенное нами более подробное исследование строения продуктов хлорметилирования этих углеводородов показало, что при этом во всех случаях образуются смеси орто- и пара-хлорметильных производных. Состав указанной смеси изомеров устанавливался описанным ранее способом [1, 2] путем окисления хромовым ангидридом в уксусной кислоте и сравнения выходов образующейся терефталевой кислоты с выходом этой кислоты, получающейся при окислении чистого пара-изомера или продукта хлорметилирования толуола, изомерный состав которого был ранее [1] строго установлен. Этот метод доказательства строения смесей орто-, мета- и пара-замещенных бензолов основан на том хорошо известном факте, что хромовый ангидрид гладко окисляет в соответствующие фталевые кислоты лишь мета- и пара-изомеры, в то время как орто-изомеры при этом нацело окисляются с расщеплением бензольного ядра. Прямое доказательство наличия в перечисленных случаях ортохлорметильных производных осуществлено путем окисления получающихся смесей разбавленной азотной кислотой при 200° [4] и выделения чистых фталевой и терефталевой кислот. Таким образом было найдено, что смесь продуктов хлорметилирования н. пропилбензола содержит 78,5% пара-изомера и 21,5% орто-изомера. Такому же составу отвечает смесь продуктов хлорметилирования н. бутилбензола. При хлорметилировании изобутилбензола и циклогексилбензола также получаются смеси одного и того же состава, практически повторяющие состав смеси, образующейся при хлорметилировании кумола, а именно 84% пара-изомера и 16% орто-изомера.

Из сравнения данных о составе смесей, получающихся при хлорметилировании н. пропилбензола и н. бутилбензола с полученными ранее [1, 2] аналогичными данными для толуола и этилбензола (табл. 1), следует, что увеличение длины цепи алкильного заместителя нормального строения приводит к росту стерических препятствий в орто-положении при переходе от толуола к н. пропилбензолу. При дальнейшем удлинении цепи алкильного заместителя, т. е. при переходе к н. бутилбензолу, нового сдвига в соотношении изомеров в сторону уменьшения количества образующегося орто-изомера не происходит. Иными словами, в реакциях хлорметилирования экранирующее действие алкильного заместителя нормального строения на орто-положение ароматического ядра практически не возрастает после н. пропильного радикала.

Таблица 1

Хлорметилируемый углеводород	Состав хлорметильных производных в %	
	орто-изомер	пара-изомер
$C_6H_5CH_3$	51,7	48,3
$C_6H_5C_2H_5$	30	70
$C_6H_5C_3H_7$-*n*	21,5	78,5
$C_6H_5C_4H_9$-*n*	21,5	78,5
$C_6H_5C_4H_9$-*i*	16	84
$C_6H_5C_6H_{11}$	16	84
$C_6H_5C_3H_7$-*i*	15	85
$C_6H_5C_4H_9$-*tert*	0	100

Таким образом, проведенное исследование позволяет дать общую картину направленности реакции хлорметилирования алкилбензолов в зависимости от характера алкильного заместителя (табл. 1).

Чтобы сохранить полную идентичность условий процесса хлорметилирования для всех указанных углеводородов, реакция обычно проводилась по методике, использованной для хлорметилирования толуола [1]. При этом углеводороды с более тяжелыми заместителями давали продукты хлорметилирования с меньшим выходом, чем в случае толуола. Повысить выход указанных хлорметильных производных на примере кумола и циклогексилбензола удалось путем добавления в реакционную смесь некоторых количеств уксусной и ортофосфорной кислот [5]. Определение соотношения изомеров в продуктах хлорметилирования, полученных таким путем, показало, что при этом состав смесей не изменяется.

Представляло интерес проследить указанные закономерности в соотношениях орто- и пара-изомеров, установленные при хлорметилировании алкилбензолов, на примере других реакций электрофильного замещения. С этой целью было изучено нитрование н. пропилбензола, н. бутилбензола и изобутилбензола в дополнение к ранее описанному нитрованию толуола, этилбензола и кумола [6]. Состав образующихся смесей устанавливался примененным ранее способом окисления продуктов нитрования хромовым ангидридом в уксусной кислоте [6]. Таким путем было показано, что при нитровании н. пропилбензола образующиеся мононитропроизводные содержат 56% орто-изомера и 44% пара-изомера; при нитровании н. бутилбензола и изобутилбензола полученные мононитропроизводные содержат 57% орто-изомера и 43% пара-изомера. Мета-изомеры, возможно присутствующие в незначительных количествах, не определялись.

Полученные данные позволили дополнить имеющуюся картину [6] зависимости направленности реакции нитрования от характера алкильного заместителя в бензоле (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что стерическое воздействие нормального алкильного радикала на направленность реакции нитрования не обнаруживается уже после этилбензола, а не н. пропилбензола, как это имеет место в случае реакции хлорметилирования.

Из сравнения табл. 1 и 2 следует, что при реакциях хлорметилирования и нитрования алкилбензолов наблюдается одна и та же тенденция к последовательному уменьшению количества орто-изомеров и соответствующему увеличению пара-изомеров вместе с увеличением стерического влияния алкильного заместителя. Однако в реакциях хлорметилирования

это стерическое влияние выражено гораздо более отчетливо и количество орто-изомера при хлорметилировании любого алкилбензола получается всегда значительно меньшее и соответственно большее количество пара-изомера, чем в случае нитрования того же углеводорода.

Эта интересная закономерность, очевидно, объясняется различным пространственным строением и размерами атакующих агентов в указанных реакциях[6,8]. Именно, меньший по объему нитроний-катион ($^{+}NO_2$) в реакциях нитрования является менее «чувствительным» к стерическому воздействию алкильного заместителя, чем оксиметильный катион ($^{+}CH_2OH$) в реакциях хлорметилирования [9]. Поэтому нитроний-катион имеет значительно большую проникающую способность в затрудненное орто-положение, чем оксиметильный катион, что и приводит к столь существенному различию в распределении орто- и пара-изомеров в реакциях нитрования и хлорметилирования. Еще более резкая картина наблюдается в направленности реакции Фриделя-Крафтса, которая даже в случае толуола приводит к образованию исключительно пара-изомеров [10]. Полное отсутствие в этой реакции орто-изомеров объясняется неспособностью реагирующего комплекса ($AlCl_3 \cdot RCOCl$) проникать в орто-положение даже к метильной группе.

Таблица 2

Нитруемый углеводород	Состав мононитропроизводных в %	
	орто-изомер	пара-изомер
$C_6H_5CH_3$	67,5	32,5
$C_6H_5C_2H_5$	55,6	44,4
$C_6H_5C_3H_7$-*n*	56	44
$C_6H_5C_4H_9$-*n*	57	43
$C_6H_5C_4H_9$-*i*	57	43
$C_6H_5C_3H_7$-*i*	39,5	60,5
$C_6H_5C_4H_9$-*tert*	11,8	79,5

* Наряду с 8,7% мета-изомера [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

н.Пропилбензол, н. бутилбензол и изобутилбензол, использованные в настоящей работе, были получены путем восстановления по видоизмененному методу Кижнера соответственно пропиофенона, н. бутирофенона и изобутирофенона. Циклогексилбензол получался взаимодействием циклогексанона с фенилмагнийбромидом с последующей дегидратацией и гидрированием.

Хлорметилирование н. пропилбензола, н.бутилбензола, изобутилбензола и циклогексилбензола

а) В смесь 80 *мл* концентрированной соляной кислоты, 20 *г* параформа и 60 *г* н. пропилбензола при температуре ~ 55° и быстром перемешивании пропускался хлористый водород в течение 25 *ч*. Затем реакционная масса экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над хлористым кальцием. После отгонки растворителя и непрореагировавшего н. пропилбензола (29,1 *г*) перегонкой в вакууме выделено 27,6 *г* смеси н. пропилбензилхлоридов с т. кип. 94—97° (10 *мм*). Выход 74% на вошедший в реакцию н. пропилбензол; остаток от перегонки 1,1 *г*.

б) В аналогичных условиях из 67 *г* н. бутилбензола получено 15 *г* (76% на вошедший в реакцию н. бутилбензол) смеси н. бутилбензилхлоридов с т. кип. 105—109° (7 *мм*). Из реакции вернулось 52,5 *г* исходного н. бутилбензола. Остаток от перегонки 0,9 *г*.

в) В указанных выше условиях из 67 *г* изобутилбензола получено 13,2 *г* (65% на вошедший в реакцию изобутилбензол) смеси изобутилбен-

зилхлоридов с т. кип. 107—110° (10 *мм*). Из реакции вернулось 52 *г* исходного изобутилбензола. Остаток от перегонки 1 *г*.

г) В указанных условиях из 60 *г* циклогексилбензола, 30 *г* параформа и 100 *мл* концентрированной соляной кислоты получено 11,1 *г* (72% на вошедший в реакцию циклогексилбензол) смеси циклогексилбензилхлоридов с т. кип. 147—151° (8 *мм*). Из реакции вернулось 48,1 *г* исходного циклогексилбензола; остаток от перегонки 0,9 *г*.

Хлорметилирование циклогексилбензола и кумола в присутствии ортофосфорной и уксусной кислот

а) В смесь 40 *г* циклогексилбензола, 10 *г* параформа, 16,5 *г* кристаллической ортофосфорной кислоты, 33 *мл* уксусной кислоты и 46 *мл* концентрированной соляной кислоты при температуре 75—80° и интенсивном перемешивании пропускался хлористый водород в течение 25 *ч*. После обычной обработки получено 17,7 *г* (93% на вошедший в реакцию циклогексилбензол) смеси циклогексилбензилхлоридов с т. кип. 130—133° (3 *мм*). Из реакции вернулось 20,5 *г* исходного циклогексилбензола; остаток от перегонки 1,1 *г*.

б) В аналогичных условиях из 30 *г* кумола и 15 *г* параформа при тех же количествах других компонентов получено 25,8 *г* (61% на взятый в реакцию кумол) смеси изопропилбензилхлоридов с т. кип. 92—94° (8 *мм*). Остаток от перегонки 2,7 *г*.

Окисление продуктов хлорметилирования хромовым ангидридом

а) 2,5 *г* смеси хлорметильных производных н. пропилбензола, 15 *г* хромового ангидрида, 45 *мл* воды, 45 *мл* уксусной кислоты и 15 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще час. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,65 *г* (67%) терефталевой кислоты. При повторении опыта получено 1,63 *г* терефталевой кислоты. Из сопоставления полученного результата с данными по окислению в строго аналогичных условиях смеси хлорметильных производных толуола [1] следует, что хлорметилирование н. пропилбензола приводит к смеси н. пропилбензилхлоридов, содержащей 78,5% пара-изомера и 21,5% орто-изомера.

б) При окислении в аналогичных условиях 2,5 *г* смеси хлорметильных производных н. бутилбензола получено 1,52 *г* (67%) терефталевой кислоты. При повторении опыта получено 1,51 *г* терефталевой кислоты. Выход терефталевой кислоты указывает на то, что состав окисляемой смеси соответствует составу смеси н. пропилбензилхлоридов.

в) Окислением в тех же условиях 2,5 *г* смеси хлорметильных производных изобутилбензола получено 1,63 *г* (71,8%) терефталевой кислоты, что соответствует содержанию в смеси 84% пара-изомера и 16% орто-изомера. При повторении опыта получено 1,63 *г* терефталевой кислоты.

г) Из 2,5 *г* смеси хлорметильных производных циклогексилбензола получено 1,42 *г* терефталевой кислоты. При повторении опыта получен 1,44 *г* терефталевой кислоты. Средний выход 71,8%, что соответствует содержанию в смеси 84% пара-изомера и 16% орто-изомера. При окислении 2,5 *г* смеси хлорметильных производных циклогексилбензола, полученной при хлорметилировании циклогексилбензола в присутствии ортофосфорной и уксусной кислот, выделено 1,43 *г* терефталевой кислоты.

д) Из 2,45 *г* смеси хлорметильных производных кумола в тех же условиях получено 1,75 *г* (72,4%) терефталевой кислоты [2].

Во всех случаях полученная терефталевая кислота идентифицировалась через ее диметиловый эфир с т. пл. 141—142°.

Окисление продуктов хлорметилирования разбавленной азотной кислотой при 200°

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 70 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 4 *г* смеси описанных выше продуктов хлорметилирования н. пропилбензола. Реакционная смесь перемешивалась при 200° в течение 1,5 *ч*. По окончании окисления из охлажденной реакционной массы было отфильтровано 2,6 *г* терефталевой кислоты, а упариванием маточного раствора до малого объема выделено 0,4 *г* фталевой кислоты, идентифицированной через ее анилид с т. пл. 208—210°. Смешанная проба с известным образцом депрессии не дала. Суммарный выход кислот 77%.

б) При окислении в аналогичных условиях 4 *г* смеси хлорметильных производных н. бутилбензола 75 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,1 *г* терефталевой кислоты и 0,6 *г* фталевой кислоты, также идентифицированной через анилид. Суммарный выход кислот 75%.

в) При окислении в аналогичных условиях 4 *г* смеси хлорметильных производных изобутилбензола 75 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,53 *г* терефталевой кислоты и 0,68 *г* фталевой кислоты, идентифицированной через анилид. Суммарный выход кислот 88%.

г) При окислении в аналогичных условиях 4 *г* смеси хлорметильных производных циклогексилбензола 85 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,51 *г* терефталевой кислоты и 0,4 *г* фталевой кислоты, идентифицированной через анилид. Суммарный выход кислот 91%.

Во всех приведенных случаях анилид фталевой кислоты имел т. пл. 208—210° и не давал депрессии с известным образцом.

Нитрование н.пропилбензола, н.бутилбензола и изобутилбензола

а) К 30 *г* н. пропилбензола в течение часа при перемешивании прибавлена нитрующая смесь, состоящая из 32 *мл* концентрированной серной кислоты и 25 *мл* азотной кислоты (уд. вес 1,42). Температура реакции поддерживалась при 25—30°. По окончании прибавления нитрующей смеси реакционная масса выливалась в воду, выпавшее масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром, объединенный эфирный раствор промывался водой и сушился над хлористым кальцием. В результате разгонки получено 27,1 *г* (82%) смеси мононитропропилбензолов с т. кип. 112—120° (8 *мм*) и выделено 5,9 *г* исходного н. пропилбензола; остаток — 0,6 *г*.

б) В аналогичных условиях из 33,5 *г* н. бутилбензола получено 30 *г* (89%) смеси мононитробутилбензолов с т. кип. 107—115° (4 *мм*) и выделено 8,3 *г* исходного н. бутилбензола; остаток — 0,9 *г*.

в) В тех же условиях из 33,5 *г* изобутилбензола получено 33,3 *г* (94%) смеси мононитроизобутилбензолов с т. кип. 100—108° (4 *мм*) и выделено 7,1 *г* исходного изобутилбензола; остаток — 0,4 *г*.

Окисление мононитропроизводных хромовым ангидридом

а) 2,0 *г* смеси мононитропропилбензолов, 13 *г* хромового ангидрида, 30 *мл* воды, 30 *мл* уксусной кислоты и 10 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще час. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 0,8 *г* (39,6%) паранитробензойной кислоты с т. пл. 237—239°, не давшей депрессии с известным образцом. При повторении опыта получено 0,78 *г* паранитробензойной кислоты. Из сопоставления полученного результата с данными по окислению чистого паранитротолуола [6] следует, что нитрование н. пропилбензола приводит к смеси мононитропропилбензолов, содержащей 44% пара-изомера и 56% орто-изомера.

б) При окислении в аналогичных условиях 2,0 г смеси мононитробутилбензолов получено 0,72 г (38,7%) паранитробензойной кислоты с т. пл. 237—239°, не давшей депрессии с известным образцом, что соответствует содержанию в смеси 43% пара-изомера и 57% орто-изомера. При повторении опыта получено 0,71 г паранитробензойной кислоты.

в) При окислении в тех же условиях 2,0 г смеси мононитроизобутилбензолов получено 0,71 г (38,2%) паранитробензойной кислоты с т. пл. 237—239°, не давшей депрессии с известным образцом, что практически соответствует составу смеси мононитробутилбензолов, т. е. 43% пара-изомера и 57% орто-изомера. При повторении опыта получено 0,70 г паранитробензойной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что хлорметилирование н. пропилбензола, н. бутилбензола, изобутилбензола и циклогексилбензола приводит к образованию смесей орто- и парахлорметильных производных.

2. Произведено сравнение соотношений орто- и пара-изомеров, получающихся при хлорметилировании алкилбензолов с аналогичными данными по их нитрованию.

3. Наблюденные факты объяснены с точки зрения пространственных взаимодействий, имеющих место при этих реакциях ароматического электрофильного замещения (стерический фактор).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1487.
2. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 100.
3. L. Bert, C. r. 186, 373 (1928); J. Braun, G. Irmisch, J. Nelles, Ber. 66, 1471 (1933).
4. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов и А. В. Семеновский, ДАН 99, № 6, 1003 (1954).
5. Г. Ванаг и Э. Гудриниеце, Изв. АН ЛатвССР, № 5, 119 (1955).
6. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 840.
7. H. Cohn, E. D. Hughs, M. H. Jones, цитировано по C. K. Ingold, Strukture and Mechanism in Organic Chemistry, London, 1953, стр. 258.
8. A. F. Holleman, Chem. Rev. 1, 218 (1925).
9. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 972.
10. R. Pajeau, Bull. [5], 13, 544 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

А. Ф. НИКОЛАЕВ и С. Н. УШАКОВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 3. СИНТЕЗ N-ВИНИЛИМИДОВ ЯНТАРНОЙ, ФТАЛЕВОЙ И НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

Винилимиды общей формулы $R{<}^{CO}_{CO}{>}N{-}CH{=}CH_2$ в последнее время начинают интересовать исследователей ввиду возможности использования их для синтеза высокомолекулярных полимеров с высокой температурой размягчения (свыше 200°) и другими ценными техническими свойствами. Некоторому изучению подвергся пока лишь винилфталимид. После опубликования в 1942 г. доступного метода синтеза пиролизом β-ацетоксиэтилфталимида [1] появилось несколько статей [2, 3] и ряд патентов по полимеризации и сополимеризации винилфталимида с некоторыми непредельными соединениями: малеиновым ангидридом [5], этиленом [6], пропиленом [7] и винилацетатом [8]. В настоящее время синтез винилфталимида может быть осуществлен двумя методами:

1. Пиролизом β-ацетоксиэтилфталимида [1,9] при температурах 560—600°

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N{-}CH_2{-}CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[600^\circ]{-CH_3COOH} C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N{-}CH{=}CH_2$$

2. Присоединением ацетилена к фталимиду в присутствии ртутных [10] или кадмиевых [11] солей

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH + CH{\equiv}CH \rightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NCH{=}CH_2$$

Нами синтез винилфталимида был осуществлен в три стадии: 1) получением β-оксиэтилфталимида из фталевого ангидрида и моноэтаноламина [12, 13]; 2) получением β-ацетоксиэтилфталимида — взаимодействием β-оксиэтилфталимида с уксусным ангидридом; 3) получение винилфталимида пиролизом β-ацетоксиэтилфталимида по представленной выше схеме. Аналогичным образом нами были синтезированы еще два N-винилимида: винилсукцинимид и винилнафталимид. В научной литературе не удалось найти сведений о методе синтеза винилсукцинимида. Имеющиеся же патентные данные [4] этот вопрос не освещают. Винилнафталимид синтезирован нами впервые. Свойства полученных N-винильных соединений представлены в таблице.

N-винилимиды янтарной, фталевой и нафталевой кислот растворяются в спиртах, кетонах, сложных эфирах, ароматических и галоидсодержащих углеводородах, органических кислотах и аминах. Винилсукцинимид, кроме того, растворяется в воде; анализ их может быть осуществлен методами бромирования и определением азота по Кьельдалю или по Дюма. Указанные мономеры легко полимеризуются сами и вступают в реакцию сополимеризации с другими непредельными соединениями в присутствии инициаторов.

Полимеры, полученные из чистых винилимидов, обладают высокой температурой размягчения (230—240°), прозрачностью и ограниченной растворимостью. Продукты с разнообразными свойствами могут быть получены при сополимеризации с винилацетатом, метилметакрилатом и стиролом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Оксиэтилфталимид. К фталевому ангидриду, загруженному в количестве 148 *г* (1 *мол*) в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, постепенно (во избежание сильного разогрева и вспенивания массы) добавлялось 60 *мл* (61 *г*, 1 *мол*) свежеперегнанного моноэтаноламина. Содержимое колбы нагревалось 60—90 *мин* на песчаной (или воздушной) бане при температуре 140° (термометр погружен в реакционную смесь). После окончания реакции (прекращается выделение паров воды) β-оксиэтилфталимид перекристаллизовывался из 500 *мл* кипящей дистиллированной воды и сушился сперва при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 70—90° до постоянного веса. Выход вещества в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 127° составлял 187—189 *г* (98—99% от теорет.).

β-Ацетоксиэтилфталимид. В литровую круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, загружались 191 *г* (1 *мол*) β-оксиэтилфталимида и 189 *мл* (204 *г*, 2 *мол*) уксусного ангидрида. Смесь выдерживалась 5 *ч* на песчаной бане при легком кипении, и после окончания реакции теплый коричневый раствор выливался в дистиллированную воду при размешивании. Выпавший желтоватый порошок β-ацетоксиэтилфталимида отфильтровывался на воронке, промывался водой и затем сушился до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 50—60°. Выход продукта составлял 223—226 *г* (96—98% от теорет.). Перекристаллизованный из горячей воды β-ацетоксиэтилфталимид представляет собой бесцветные кристаллы, плавящиеся при 90°.

Винилфталимид. Расплавленный β-ацетоксиэтилфталимид из капельной воронки со скоростью 30 капель в минуту подавался в нагретую до 600° кварцевую (или фарфоровую) трубку диаметром 20 *мм* и длиной не менее 400 *мм*, наклоненную под углом 25°. Продукты пиролиза собирались в двухгорлую колбу, соединенную с концом пиролизной трубки и с воздушным холодильником. Темно-коричневый конденсат, представляющий

Таблица

Свойства N-винилимидов

№ по пор	Наименование винильных соединений	Формула	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	Бромное число		Содержание азота	
					расчетное	найденное	расчетное	найденное
1	Винилсукцинимид	$\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH_2-CO\end{matrix}>N-CH=CH_2$	48,5	100 (3)	127,75	127,34	11,20	11,15
2	Винилфталимид	$C_6H_4(CO)_2>N-CH=CH_2$	83,0	140 (2)	92,31	91,95	8,09	8,07
3	Винилнафталимид	$C_{10}H_6(CO)_2>N-CH=CH_2$	126,0	174 (5)	71,61	71,01	6,28	6,20

собой смесь винилфталимида, непрореагировавшего β-ацетоксиэтилфталимида, уксусной кислоты и продуктов более глубокого расщепления, подвергался разгонке под вакуумом. Сперва в приемнике собиралась уксусная кислота, кипящая до 50° (60 *мм*), а затем, в пределах 130—160° (3 *мм*), перегонялся винилфталимид, застывающий в колбе в желтую кристаллическую массу. После двукратной перекристаллизации из метанола винилфталимид получался в виде белого кристаллического порошка с т.пл. 83° и т. кип. 140° (2 *мм*). Выход винилфталимида на этой стадии достигает 85—90% от теорет.

В работе Соколовой [9] винилфталимид был синтезирован в шесть стадий с общим выходом 25% от теорет. При пиролизе β-ацетоксиэтилфталимида выход винилфталимида составлял ~90%.

Винилфталимид анализировался на содержание азота по полумикрометоду Кьельдаля и двойную связь по Кауфману. Данные анализов представлены в таблице.

β-Оксиэтилсукцинимид. В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* загружались 118 *г* (1 *мол*) янтарной кислоты и постепенно добавлялось 60 *мл* (61 *г*, 1 *мол*) безводного моноэтаноламина. Содержимое колбы нагревалось 60—90 *мин* на воздушной бане при температуре 160°. После прекращения выделения паров воды и охлаждения β-оксиэтилсукцинимид застывал в светло-желтую кристаллическую массу. Перегнанный в вакууме при температуре 178° (5 *мм*) и перекристаллизованный из кипящего бензола β-оксиэтилфталимид представлял собой белый кристаллический порошок с т. пл. 58°; выход продукта 95% от теорет.

β-Ацетоксиэтилсукцинимид получался аналогично β-ацетоксиэтилфталимиду. После окончания процесса реакционная смесь подвергалась разгонке в вакууме. Сперва отгонялась уксусная кислота и уксусный ангидрид до 70° (50 *мм*), затем при 142—145° (3 *мм*) — β-ацетоксиэтилсукцинимид в виде бесцветной вязкой жидкости с выходом 95%; d_4^{20} 1.2410; n_D^{20} 1,4810.

Винилсукцинимид получался пиролизом β-ацетоксиэтилсукцинимида, аналогично винилфталимиду. Из темно-коричневого конденсата отгонялся винилсукцинимид в пределах 100—130° (3 *мм*), застывавший в колбе в светло-желтую массу. Очистка его осуществлялась двукратной перекристаллизацией из теплой дистиллированной воды. Чистый винилсукцинимид представлял собой белый кристаллический продукт, плавящийся при 48,5° и кипящий при 100° (3 *мм*); n_D^{20}1,5020; выход 85—90% от теорет.

β-Оксиэтилнафталимид был синтезирован нами из нафталевого ангидрида и моноэтаноламина по описанной методике [14]. Выход слегка желтого кристаллического продукта с т. пл. 171° составлял 98% от теорет. Нафталевый ангидрид был получен окислением аценафтена по прописи, данной Киприяновым и Дашевским [15].

β-Ацетоксиметилнафталимид, согласно литературным данным, может быть получен при действии хлористого ацетила на β-оксиэтилнафталимид [16]; нами же он был синтезирован аналогично β-ацетоксиэтилфталимиду. После охлаждения раствора из темно-коричневой жидкости выкристаллизовывался β-ацетоксиэтилнафталимид с т. пл. 134°; выход 85% от теорет.

Винилнафталимид. Горячий раствор β-ацетоксиэтилнафталимида в уксусной кислоте подавался из капельной воронки в пиролизную трубку, нагретую до 650°, со скоростью 30—40 капель в минуту (при меньшей температуре не наблюдалось отщепления уксусной кислоты). Конденсат подвергался разгонке в вакууме. Винилнафталимид собирался в приемнике в пределах 160—180° (5 *мм*).

Перекристаллизованный из метанола винилнафталимид плавится при 126° и кипит при температуре 174° (5 *мм*); выход 20% от теорет. Данные анализов представлены в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Уточнены условия получения винилфталимида и винилсукцинимида и существенно повышен их выход.

2. Впервые синтезирован винилнафталимид по схеме нафталевый ангидрид → β-оксиэтилнафталимид → β-ацетоксиэтилнафталимид → винилнафталимид и определены его свойства.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
7. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ам. пат. 2276840, 1942; С. А. **36**, 4637 (1942).
2. G. Jones, J. Zomlefer, K. Hawkins, J. Org. Chem. **9**, 500 (1944).
3. D. Reynolds, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., **69**, 911 (1947).
4. Ам. пат. 2462835, 1949; С. А. **43**, 4421 (1949).
5. Ам. пат. 2566250, 1951, С. А. **46**, 778 (1952).
6. Ам. пат. 2467234, 1949; Ам. пат. 2402136, 1946.
7. Ам. пат. 2396785, 1946; С. А. **40**, 3459 (1946).
8. J. Noguchi, C. Oizumi, Chem. Hign Pol. (Japan) **8**, 53 (1951); C. A., **48**, 152 (1954).
9. Т. А. Соколова, ЖПХ **28**, 1142 (1955).
10. Англ. пат. 539332, 1941; С. А. **30**, 3807 (1942).
11. A. Onischi, J. Furukawa, J. Soc. Org. Synth. Chem. (Japan) **9**, 28 (1951); С. А. **47**, 6864 (1953).
12. Синтезы органических препаратов, сб. 4, 102 (1953).
13. H. Wenker, J. Am. Chem. Soc. **59**, 442 (1937).
14. H. Fierz-David, C. Rossi, Helv. Chim. Acta **21**, 1477 (1938).
15. А. И. Киприянов и М. Дашевский, ЖПХ **7**, 944 (1934).
16. W. Gardrecht, J. Hunter, J. Wright, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1359 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

Б. М. МИХАЙЛОВ и Л. С. ПОВАРОВ

КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТАЛЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ВИНИЛЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

В 1939 г. Мюллер-Конради и Пьеро [1] в описании патентной работы показали, что в присутствии кислого катализатора диэтилацеталь ацетальдегида присоединяется к винилэтиловому эфиру с образованием 1,1,3-триэтоксибутана (I):

$$CH_3-CH(OC_2H_5)_2+CH_2=CHOC_2H_5 \rightarrow CH_3-CH(OC_2H_5)-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \quad (I)$$

Этоксиацеталь (I) способен, в свою очередь, конденсироваться с винилэтиловым эфиром, образуя 1, 1, 3, 5-тетраэтоксигексан, который может вступить в дальнейшую конденсацию.

Позднее Хоглин и Хирш [2] показали, что в эту реакцию вступают различные алифатические ацетали и α, β-ненасыщенные эфиры. На ряде примеров авторы изучили влияние отдельных факторов на течение реакции и установили ее механизм. Реакция ацеталей с α, β-ненасыщенными эфирами может протекать либо через отщепление α-водорода, как предполагали Мюллер-Конради и Пьеро, либо путем отщепления алкоксигруппы ацеталя с присоединением образовавшихся частиц к двойной связи непредельного эфира. Эти два механизма представлены на следующих схемах:

$$1.\quad H\ldots\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}-CH(OR^3)_2+R^2-CH=CHOR^3 \rightarrow$$

$$\rightarrow R^2-CH_2-CH(OR^3)-CH(R^1)-CH(OR^3)_2$$

$$2.\quad R^1-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup OR^3\\ \diagdown OR^3\end{matrix}+R^2-CH=CH-OR^3 \rightarrow$$

$$\rightarrow R^1-CH_2-CH(OR^3)-CH(R^2)-CH\begin{matrix}\diagup OR^3\\ \diagdown OR^3\end{matrix}$$

В зависимости от механизма реакции образуются продукты различного строения.

В работе Хоглина и Хирша доказана справедливость второго пути реакции. Авторами было показано также, что для получения высокого выхода продуктов первичной конденсации (60—70%) реакция должна проводиться в присутствии большого избытка ацеталя (3—5-кратного). При меньшем избытке ацеталя наблюдается образование значительного количества продуктов более глубокой конденсации и снижение выхода продуктов первичной конденсации. В качестве катализатора применялся BF_3 в виде эфирата. Указывается также на возможность применения и $ZnCl_2$. Шостаковским и Гладышевской [3, 4] было найдено, что реакция

конденсации ацеталей с виниловыми эфирами протекает также и под действием хлорного железа.

Ацетали способны реагировать не только с α,β-ненасыщенными эфирами, но и с другими соединениями, содержащими активированную двойную связь, как, например, дигидропиран и дигидрофуран [5]. С другой стороны, α, β-ненасыщенные эфиры можно конденсировать не только с ацеталями, но и с кеталями, примером чего может служить синтез витамина «А» из β-ионона [6].

Конденсация метилового ацеталя бензальдегида с винилметиловым эфиром описана в патенте Копенхейвера [7]. В настоящей работе нами была изучена конденсация винилэтилового эфира с диэтилацеталем бензальдегида в присутствии BF_3. Было установлено, что реакция протекает с образованием (1,3,3-триэтоксипропил)бензола (I) по схеме:

$$C_6H_5-CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_5O-CH=CH_2 \xrightarrow{BF_3} C_6H_5-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$$

Осуществление этой реакции наглядно подтверждает правильность второго механизма конденсации, предложенного Хоглином и Хиршем, так как течение реакции по первому механизму в данном случае исключено. Можно предполагать следующий механизм действия BF_3:

$$C_6H_5-CH(OC_2H_5)_2 + BF_3 \rightarrow C_6H_5-CH\begin{matrix}OC_2H_5\\ O\rightarrow BF_3\\ |\\ C_2H_5\end{matrix} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows C_6H_5-\overset{+}{C}H-OC_2H_5 + C_2H_5O\overset{-}{B}F_3;$$

$$C_6H_5-\overset{+}{C}H-OC_2H_5 + CH_2=CH-OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{+}{C}HOC_2H_5;$$

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{+}{C}OC_2H_5 + C_2H_5OF\overset{-}{B}_3 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows C_6H_5-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 + BF_3$$

Реакция конденсации ацеталя бензальдегида с виниловым эфиром существенно отличается от аналогичной реакции ацеталей жирного ряда. Как указывалось выше, в случае конденсации ацеталей жирного ряда с α, β-ненасыщенными эфирами, для получения высокого выхода продукта первичной конденсации требуется большой избыток ацеталя. Это объясняется тем, что как исходный ацеталь, так и образовавшийся после присоединения одной молекулы ненасыщенного эфира этоксиацеталь имеют небольшое различие в скорости конденсации с ненасыщенным эфиром. В случае же ацеталя бензальдегида присоединение одной молекулы винилового эфира ведет к образованию этоксиацеталя жирноароматического ряда. В ароматических ацеталях алкоксильный радикал более подвижен, чем в ацеталях жирноароматического ряда, ввиду чего скорость конденсации ацеталя бензальдегида с виниловым эфиром значительно выше

скорости конденсации (1,3,3-триэтоксипропил)бензола. Это позволяет уже при соотношении ацеталя бензальдегида и винилового эфира 1 : 1 получить выход (1, 3, 3-триэтоксипропил) бензола ~ 70%.

Опыты по конденсации (1,3,3-триэтоксипропил)бензола с винилэтиловым эфиром показали, что в этом случае для получения с хорошим выходом продукта первичной конденсации требуется большой избыток исходного ацеталя. При трехкратном избытке продукт первичной конденсации (1,3,5,5-тетраэтоксиамил)бензол (II) был получен с выходом 50% на взятый виниловый эфир:

$$C_6H_5-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 + CH_2=CH-OC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \qquad (II)$$

При соотношении же исходных реагентов 1 : 1 выход продукта (II) был не более 10% и одновременно наблюдалось образование большого количества продуктов более глубокой конденсации. Очевидно, что как исходный (1, 3, 3-триэтоксипропил) бензол, так и продукты конденсации его с одной и более молекулами винилового эфира представляют собой этоксиацетали жирноароматического ряда, скорости конденсации которых с виниловым эфиром будут отличаться друг от друга весьма мало. Это обстоятельство, как и в случае реакции ацеталей жирного ряда с α, β-ненасыщенными эфирами, вызывает необходимость большого избытка ацеталя для получения высокого выхода продукта первичной конденсации и снижения образования продуктов более глубокой конденсации.

При проведении конденсации (1,3,3-триэтоксипропил)бензола с винилэтиловым эфиром при соотношении реагентов, близком 1 : 1, наряду с продуктом первичной конденсации (1,3,5,5-тетраэтоксиамил)бензолом, нами было получено значительное количество продуктов присоединения двух и более молекул эфира к исходному этоксиацеталю. Из них удалось выделить индивидуальные соединения, соответствующие присоединению трех и четырех молекул винилэтилового эфира к ацеталю бензальдегида—(1,3,5,7,7-пентаэтоксигептил)бензол (III) и (1,3,5,7,9,9-гексаэтоксинонил)бензол (IV):

$$C_6H_5-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \qquad (III)$$

$$C_6H_5-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \qquad (IV)$$

Полученные соединения, несомненно, могут представить препаративный интерес. Для осуществления дальнейших превращений нами изучались пути превращения полученных этоксиацеталей в соответствующие этоксиальдегиды. Было найдено, что при кипячении с разбавленной водной соляной кислотой альдегидогруппы легко омыляются. Были выделены следующие два альдегида, не описанные в литературе:

$$C_6H_5-\underset{\substack{|\\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2-CHO \qquad (V)$$

(1-этокси-3-оксопропил)бензол (V) и

$$C_6H_5-CH(OC_2H_5)-CH_2-CH(OC_2H_5)-CH_2-CHO \qquad (VI)$$

(1,3-диэтокси-5-оксоамил)бензол(VI).

Более длительное кипячение исходных этоксиацеталей с раствором HCl ведет к отщеплению элементов спирта с образованием фенилированных полиеновых альдегидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацеталь бензальдегида получался действием этилового спирта на бензальдегид в присутствии HCl [8] и имел т. кип. 216—219° (760 *мм*); d_4^{2} 0,9699; n_D^{20} 1,4822. Виниловый спирт промывался водой, сушился поташом и разгонялся над металлическим натрием; т. кип. 36—36,5°; n_D^{20} 3776.

Конденсация ацеталя бензальдегида с винилэтиловым эфиром (1,3,3-триэтоксипропил)бензол

К 140 *г* (0,78 *мол*) ацеталя бензальдегида добавлялось 0,28 *г* эфирного раствора эфирата фтористого бора, содержащего 25% BF_3. Раствор нагревали до температуры 49° и при энергичном перемешивании прикапывали 50 *г* (0,69 *мол*) винилэтилового эфира с такой скоростью, чтобы при охлаждении реакционной смеси водой поддерживать температуру 48—50°. По окончании прибавления смесь перемешивалась 15 *мин* и охлаждалась до комнатной температуры. Затем, для нейтрализации катализатора, добавлялось 1,5 *г* безводного Na_2CO_3 в виде порошка, и смесь перемешивалась в течение 3 *ч*. Осадок отфильтровывался, и продукт подвергался фракционированной перегонке в вакууме в присутствии небольшого количества безводной Na_2CO_3.

В результате разгонки были получены следующие фракции: фр. I, 88—90° (7 *мм*), 40 *г*; фр. II, 90—128° (7 *мм*); 4,5 *г*; фр. III, 128—130° (7 *мм*); 125 *г*; остаток — 15 *г*.

Первая фракция представляла собой исходный диэтилацеталь бензальдегида. Фракция 128—130° соответствовала (1,3,3-триэтоксипропил)бензолу (выход 71,9% на виниловый эфир), который после повторной перегонки имел следующие свойства: т. кип. 130—131° (7 *мм*) и 97—98° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9642; n_D^{20} 1,4724; найдено *MR* 73,34; вычислено *MR* 72,70

Найдено %: C 71,40; 71,34; H 9,56; 9,40
$C_{15}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 71,39; H 9,59

При фракционировании полученного в этом опыте остатка было выделено 4,5 *г* (1, 3, 5, 5-тетраэтоксиамил) бензола (выход 4% на виниловый эфир) с т. кип. 167—169° (7 *мм*); d_4^{20} 0,9659; n_D^{20} 1,4703; найдено *MR* 93,49; вычислено *MR* 91,81.

Конденсация (1, 3, 3-триэтоксипропил) бензола с винилэтиловым эфиром (1, 3, 5, 5-тетраэтоксиамил)бензол

К 85 *г* (0,34 *мол*) (1,3,3-триэтоксипропил)бензола прибавлялось 0,17 *г* 25%-ного раствора BF_3 в эфире. Смесь нагревалась до 49° и прибавлялось 8 *г* (0,11 *мол*) винилэтилового эфира. По окончании прибавления смесь перемешивалась еще 15 *мин*, катализатор нейтрализовался перемешиванием реакционной смеси с 1 *г* безводной Na_2CO_3 в течение 3 *ч* при темпе-

ратуре 50°. Осадок отфильтровывался, и продукт фракционировался в вакууме. В результате разгонки получены следующие фракции: фр. I, 100—102° (2,5 *мм*); 54,5 *г*; фр. II, 102—137° (2,5 *мм*); 7,5 *г*; фр. III. 137—140° (2,5 *мм*); 17,5 *г*; остаток 9 *г*.

Фракция I соответствовала исходному (1,3,3-триэтоксипропил)бензолу. Из фракции III при повторной перегонке был получен (1,3,5,5-тетраэтоксиамил) бензол (выход 50% на виниловый эфир) с т. кип. 123—124° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9666; n_D^{20} 1,4698; найдено *MR* 93,32; вычислено *MR* 91,81

Найдено %: C 70,66; 70,58; H 9,81; 9,89
$C_{19}H_{31}O_4$. Вычислено %: C 70,55; H 9,66

Фракция II, по-видимому, содержит смесь (1,3,3-триэтоксипропил)-бензола и (1, 3, 5, 5-тетраэтоксиамил) бензола, которые при фракционировании разделяются весьма плохо. При конденсации (1,3,3-триэтоксипропил) бензола с винилэтиловым эфиром при соотношении исходных реагентов 1 : 1 выход (1,3,5,5-тетраэтоксиамил)бензола составил 10% на взятой виниловый эфир. Наряду с этим было получено большое количество остатка с температурой кипения выше 140° (2,5 *мм*). Из 100 *г* остатка многократным фракционированием были выделены еще два вещества:

1) с температурой кипения 156—158° (2 *мм*) в количестве 28 *г*, отвечающее по анализу (1,3,5,7,7-пентаэтоксигептил)бензолу; d_4^{20} 0,9682; n_D^{20} 1,4682; найдено *MR* 113,83; вычислено *MR* 113, 03

Найдено %: C 69,70; 69,87; H 10,02; 10,01
$C_{23}H_{40}O_5$. Вычислено %: C 69,66 H 10,17

2) с температурой кипения 180—182° (2 *мм*) в количестве 15 *г*, отвечающее по анализу (1, 3, 5, 7, 9, 9-гексаэтоксинонил) бензолу; d_4^{20} 0,9688; n_D^{20} 1,4670; найдено *MR* 134,3; вычислено *MR* 133,16

Найдено %: C 69,38; 69,33; H 10,14; 10,18
$C_{27}H_{48}O_6$. Вычислено %: C 69,19; H 10,32

Омыление (1,3,3-триэтоксипропил)бензола (1-этокси-3-оксопропил)бензол

К 58 *г* 1,3,3-триэтоксипропилбензола прибавляли 60 *мл* водной 2%-ной HCl и нагревали смесь в ректификационной колонке до кипения. Через 5—10 *мин* температура в парах падала до 78°, и выделяющийся спирт отгонялся до тех пор, пока температура не начинала снова подниматься. Было отогнано 21 *г* этилового спирта. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром. Экстракт отмывался водой от HCl, сушился над безводным $CaCl_2$ и разгонялся в вакууме с добавкой ацетата натрия. Получено 36 *г* (выход 88%) (1-этокси-3-оксопропил)бензола с т. кип. 80—81 (2 *мм*); d_4^{20} 1,0210; n_D^{20} 1,5087; найдено *MR* 52,09; вычислено *MR* 51,05

Найдено %: C 74,07; 73,92; H 7,76; 7,63
$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 74,13 H 7,92

Омыление (1,3,5,5-тетраэтоксиамил)бензола (1,3-диэтокси-5-оксоамил) бензол

26 *г* (1, 3, 5, 5-тетраэтоксиамил) бензола кипятили с 40 *мл* 2%-ной HCl с отгонкой на колонке образующегося спирта до тех пор, пока температура не начала подниматься выше 77°. Продукт выделялся аналогично предыдущему опыту. Получено 15 *г* (выход 75%) (1,3-диэтокси-5-оксо-

амил) бензола; т. кип. 111—112° (2 *мм*); d_4^{20} 1,0060, n_D^{20} 1,4950; найдено *MR* 72,56; вычислено *MR* 71,17

Найдено %: C 72,10; 71,86; H 8,81; 8,69
$C_{15}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 71,97 H 8,86

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция конденсации ацеталя бензальдегида с винилэтиловым эфиром.

2. Показано, что в результате этой реакции образуются жирноароматические этоксиацетали общей формулы $C_6H_5(CHOC_2H_5—CH_2)_nCH(OC_2H_5)_2$.

3. Гидролизом указанных этоксиацеталей получены жирноароматические этоксиальдегиды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Meuller—Cunradi, K. Pieroh, Ам. пат. 2165, 962 (1939); C. **33**, 8210 (1939).
2. R. Hoaglin, D. Hirsch, J. Am. Chem. Soc. **10**, 3468 (1939).
3. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 140.
4. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 344.
5. R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim., № 11, 1155 (1950).
6. J. W. Copenhawer, Ам. пат. 2586305, C. A. **1953**, 47, 2212.
7. J. W. Copenhaver, Ам. пат. 2487525 C, A. **1950**, 44, 3011.
8. R. D. Haworth, A. Lapworth, Soc. **121**, 80 (1922)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА и Т. М. УШАКОВА

ВИНИЛОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ И ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

Систематическое изучение свойств простых виниловых эфиров и заманчивая перспектива получения интересных соединений на их основе заставили нас заняться исследованием условий диенового синтеза, в котором простые виниловые эфиры могут участвовать в качестве диенофильной компоненты. Поведение сложных виниловых эфиров и других непредельных соединений в диеновом синтезе изучалось Альдером [1], Дильсом [2] и Петровым [3]. Что же касается простых виниловых эфиров, то до настоящего времени известны лишь отдельные работы [4, 5], в которых показана принципиальная возможность применения некоторых простых виниловых эфиров в диеновой конденсации. Однако и в этих работах предметом изучения являлись применяемые диены, а не простые виниловые эфиры, привлечение которых носило, в известной мере, случайный характер. В одной из указанных работ Платэ и Меерович [4] выделили аддукт винилбутилового эфира и циклопентадиена [1] и прогидрировали его до бутоксибициклогептана. Абрамов и Ципленкова [5] получили аддукты винилбутилового и винилфенилового эфиров с некоторыми циклонами по схеме:

$$\text{(циклон, } 2\,C_6H_5\text{)}\!>\!C{=}O + CH_2{=}CH-OC_4H_9 \longrightarrow \text{(аддукт, } 2\,C_6H_5\text{)} + CO + C_4H_9OH \qquad (a)$$

Мек и Трап [6], изучая реакцию Дильса-Альдера с хлоропреном, применяли в качестве одного из диенофилов винилэтиловый эфир, но желаемого аддукта получить им не удалось. Настоящее сообщение является началом систематического изучения поведения различных простых виниловых эфиров в диеновом синтезе с разнообразными диенами. Изучались условия взаимодействия винилбутилового, винилциклогексилового и винилфенилового эфиров с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном; это взаимодействие протекает по схемам:

$$\begin{matrix} HC{-}CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix} + CH_2{=}CH-OR \longrightarrow \begin{matrix} CH \\ HC \quad | \quad CH-OR \\ \| \quad CH_2 \quad | \\ HC \quad | \quad CH_2 \\ CH \end{matrix}$$

где R = C_4H_9 (I); C_6H_5(II); C_6H_{11}(III)

$$\begin{matrix} ClC{-}CCl \\ \| \quad \| \\ ClC \quad CCl \\ \diagdown CCl_2 \diagup \end{matrix} + CH_2{=}CH-OR \longrightarrow \begin{matrix} CCl \\ ClC \quad | \quad CH-OR \\ \| \quad CCl_2 \quad | \\ ClC \quad | \quad CH_2 \\ CCl \end{matrix} \qquad (в)$$

где $R=C_4H_9$; C_6H_5 (IIIa) и носит ступенчатый характер, так как образовавшийся простой эфир бициклогептена реагирует со второй молекулой циклопентадиена, превращаясь в простой эфир диэндометиленоктагидронафталина (IV, V, VI)

(г)

где $R = C_4H_9$ (IV); C_6H_5 (V); C_6H_{11} (VI).

Такие продукты были выделены из высококипящих фракций и содержали удвоенное количество циклопентадиена в молекуле; выход их увеличивался с увеличением диена в исходной смеси и, наоборот, с увеличением количества винилового эфира возрастал выход основного аддукта. Ступенчатость этой реакции позволяет вторую стадию ее (г) проводить с другими диенами, например с гексахлорциклопентадиеном, и получать простые эфиры ряда диэндометиленгексахлороктагидронафталина (VII, VIII) — интересные с точки зрения возможного наличия у них инсектицидной активности

(д)

где $R = C_4H_9$ (VII); C_6H_5 (VIII).

Взаимодействие простых виниловых эфиров с циклопентадиеном сопровождается образованием неперегоняющегося остатка, содержащего в основном сополимер винилового эфира и циклопентадиена.

Известно, что циклопентадиен [7] и циклопентен [8] реагируют с гексахлорциклопентадиеном, образуя аддукты [IX] ряда эндометиленгексахлордигидроиндена по схеме:

(IX) (е)

Подобным образом эту реакцию можно проводить и с димером циклопентадиена; она протекает гладко и сопровождается образованием соединения, содержащего в молекуле пять пятичленных циклов (X):

(X) (ж)

Аналогичные описываемым продукты, как показали Вольфсон, Мельников и Платэ с сотрудниками [8], являются достаточно устойчивыми соединениями и обладают инсектицидными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Винилбутиловый эфир, т. кип. 93—94°; n_D^{20} 1,4030; винилциклогексиловый эфир, т. кип. 64—64,5° (34 *мм*) n_D^{20} 1,4540; винилфениловый эфир т. кип. 156—156,5°; n_D^{20} 1,5228; циклопентадиен, т. кип. 40—41°; n_D^{20}

1,4446; дициклопентадиен, т. кип. 56—57° (13 *мм*); n_D^{20} 1,5126; гексахлорциклопентадиен, т. кип. 104,5—105° (10 *мм*) n_D^{20} 1,5638.

1. Взаимодействие винилбутилового эфира с циклопентадиеном — получение 2-бутоксибицикло (2,1,2) гептена-5 (I) и 1,4,5,8-диэндометилен-2-бутокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталина (IV).

Смесь 18,8 *г* димера циклопентадиена и 72 *г* винилбутилового эфира (1 : 2) нагревалась во вращающемся автоклаве до 190—200° в течение 14 *ч*. Полученный продукт после отгонки от него избытка винилбутилового эфира разгонялся в вакууме: фр. I, 75—120° (13 *мм*); 15,0 *г*; фр. II, 120—160° (10 *мм*); 17,5 г; остаток 20,5 *г*.

Фр. I после освобождения от дибутилового ацеталя [4] представляла собой 2-бутоксибицикло (2,1,2)-гептен-5 (I): т. кип. 46—47° (2 *мм*) n_D^{20} 1,4621; d_4^{20} 0,9189; найдено *MR* 50,12; для $C_{11}H_{18}O$ F вычислено *MR* 49,80; выход его 31,9% от теорет. Литературные данные [4]: т. кип. 67—68° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4662; d_4^{20} 0,9247.

Из фр. II после двукратной перегонки выделен 1,4,5,8-диэндометилен-2-бутокси(1,2,3,4,4а,5,8,8а)-октагидронафталин (IV): т. кип. 119—120° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4948; d_4^{20} 0,9927; найдено *MR* 68,14; для $C_{16}H_{24}O$ F вычислено *MR* 68,49

Найдено %: C 82,50; 82,27; H 10,69; 10,56
$C_{16}H_{24}O$. Вычислено %: C 82,70 H 10,41
Найдено *M*: 223,2; 226,5
$C_{16}H_{24}O$. Вычислено *M*: 232,3

Из смолистого остатка (прозрачная окрашенная масса) высаживанием из эфирного раствора метиловым спиртом выделен твердый полимерный продукт, который после сушки в вакууме при 60° имел следующий состав:

Найдено %: C 81,68; 81,54; H 9,64; 9,60
Найдено *M*: 710,3

Выделенный продукт представлял собой сополимер винилбутилового эфира и циклопентадиена и, по данным элементарного анализа, содержал 38,68 мол. % винилбутилового эфира и 61,32 мол. % циклопентадиена.

2. Взаимодействие винилфенилового эфира с циклопентадиеном — получение 2-феноксибицикло (2,1,2)-гептена-5 (II) и 1,4,5,8-диэндометилен-2-фенокси-2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталина (V).

В условиях предыдущего опыта из 9 *г* димера циклопентадиена и 36 *г* винилфенилового эфира (1 : 2) при нагревании до 200° в течение 15 *ч* была получена смесь, из которой после удаления избытка винилового эфира разгонкой в вакууме были собраны следующие фракции: фр. I, 100—140° (6 *мм*); 17.8 *г*; фр. II, 140—180° (6 *мм*); 7,2 г; остаток 1,7 *г*.

Из фр. I выделен 2-феноксибицикло (2,1,2)-гептен-5 (II) — бесцветная вязкая жидкость камфарного запаха, имевшая следующие константы: т. кип. 114—114,5° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,0732.
Найдено *MR* 55,31; для $C_{13}H_{14}O$ 4 F вычислено *MR* 55,41

Найдено %: C 84,22; 84,15: H 7,80; 7,70
$C_{13}H_{14}O$. Вычислено %: C 84,36 H 7,58
Найдено *M*: 188,8; 186,8
$C_{13}H_{14}O$. Вычислено *M*: 186,3

Выход продукта (II) — 70,1% от теорет.

Из фр. II выделен 1, 4, 5, 8-диэндометилен-2-фенокси (1,2,3,4,4а,5,8,8а) октагидронафталин (V), бальзамоподобный, прозрачный слабо-желтого цвета продукт; т. кип. 172—173° (4 *мм*)

Найдено %: C 84,89; 85,11: H 7,81; 7,93
$C_{18}H_{20}O$. Вычислено %: C 85,66 H 7,99
Найдено *M*; 275,7; 269,8
$C_{18}H_{20}O$. Вычислено *M*: 252,4

Из остатка переосаждением выделено 0,9 *г* сополимера винилфенилового эфира и циклопентадиена, представлявшего собой белый порошок: температура размягчения 140—150°

Найдено %: C 83,01; 83,22; H 7,81; 7,83
Найдено *M*: 837,5

Состав этого вещества в мол. %: винилфенилового эфира 52,9; циклопентадиена 47,1. Выход сополимера 2% на исходную смесь.

Подобным же образом из винилциклогексилового эфира и циклопентадиена при исходном отношении веществ 2 : 1 был получен 2-циклогексоксибицикло (2,1,2)гептен-5 (III), имевший следующие константы: т. кип. 105—107° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4882; d_4^{20} 0,9759; найдено *MR* 57,11; для $C_{13}H_{21}OF$ вычислено *MR* 57,91

Найдено %: C 79,76; 79,62; H 10,73; 10,71
$C_{13}H_{21}O$. Вычислено %: C 80,74; H 10,95

Выход циклогексоксибициклогептена — 52,8% от теорет. При отношении исходных винилциклогексилового эфира и циклопентадиена 1 : 1 был выделен 1,4,5,8-диэндометилен-2-циклогексокси-1, 2, 3, 4, 4а, 5, 8, 8а-октагидронафталин (VI): т. кип. 111—112° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,0122; найдено *MR* 76,28; для $C_{18}H_{27}OF$ вычислено *MR* 76,60; выход (IV) 21% от теорет.

Найдено %: C 83,54; 83,41; H 10,32 10,20
$C_{18}H_{27}O$. Вычислено %: C 83,35; H 10,49

3. Взаимодействие винилфенилового эфира с гексахлорциклопентадиеном. Получение 2-фенокси 1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло (2,1,2) гептена-5 (IIIa).

Смесь 2,4 *г* винилфенилового эфира, 5,46 *г* гексахлорциклопентадиена и 0,2 *г* гидрохинона нагревалась в колбе с обратным холодильником до 120—130° в течение 2 *ч*. Реакционная масса разгонялась в вакууме. Собрано 2,3 *г* гексахлорциклопентадиена и 5,6 *г* гексахлорбициклогептена-5 (IIIa); т. кип. 172—172,5° (1 *мм*); выход гексахлорбициклогептена 72,0% от теорет.

Найдено %: C 40,55; 40,46; H 2,26; 2,17; Cl 53,35; 53,43
$C_{13}H_8OCl_6$. Вычислено %: C 39,78; H 2,05; Cl 54,11

4. Взаимодействие 2-бутоксибицикло(2,1,2)гептена-5 (I) с гексахлорциклопентадиеном (1 : 1) — получение 1,4,5,8-диэндометилен, 2-бутокси-5,6,7,8,9,9-гексахлор-1,2,3,4,4a,5,8,8a-октагидронафталина (VII).

Смесь 3, 4 *г* 2-бутоксибициклогептена-5 (I) и 5,4 *г* гексахлорциклопентадиена нагревалась до 125—130° в колбе с обратным холодильником в течение 3 *ч*. Из окрашенного сиропообразного продукта перегонкой в вакууме выделено 4,0 *г* (44% от теорет.) бутоксигексахлороктагидронафталина (VII). Выделенный продукт представлял собой сиропообразную, почти бесцветную жидкость и обладал следующими константами: т. кип. 198—198,5° (2 *мм*)

Найтено %: C 44,20; 44,02: H 4,07; 4,07; Cl 48,09; 48,38
$C_{16}H_{18}OCl_6$. Вычислено %: C 44,78; H 4,13; Cl 48,46

5. Взаимодействие 2-феноксибицикло(2,1,2)гептана-5 (II) с гексахлорциклопентадиеном; получение 1,4,5,8-диэндометилен, 2-фенокси-5,6,7,8,9,9-гексахлор-1,2,3,4,4a,5,8,8a-октагидронафталина (VIII).

В условиях, описанных выше, из 1,9 *г* феноксибициклогептена (II) и 2,7 *г* гексахлорциклопентадиена было возвращено 2,0 *г* исходных продуктов и получено 2,48 *г* феноксигексахлороктагидронафталина (VIII);

т. кип. 225—227° (2 *мм*); выход продукта (VIII) —96,2% от теорет. В условиях вакуумной разгонки более чистого продукта выделить не удалось.

	Найдено %:	C 47,73; 47,57;	H 3,18; 3,26;	Cl 44,72; 44,96
$C_{18}H_{14}OCl_6$.	Вычислено %:	C 47,10;	H 3,07;	Cl 46,34

6. Взаимодействие циклопентадиена и его димера с гексахлорциклопентадиеном; получение 4,7-эндометилен, 4,5,6,7,8,8-гексахлор-5,6-дигидроиндена (IX) и 1,4,5,8-диэндометилен, 5,6,7,8,9,9-гексахлор, 2,3 - циклопентен - 1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталина (X). Смесь эквимолекулярных количеств исходных веществ нагревалась в колбе с обратным холодильником до 135—140° в течение 1 *ч*. Полученные кристаллические продукты очищались перекристаллизацией.

Эндометиленгексахлордигидроинден (IX) имел т. пл. 153—4° (из метилового спирта)

	Найдено %:	C 35,67; 35,64;	H 1,71; 1,69;	Cl 62,81; 62,83
$C_{10}H_6Cl_6$.	Вычислено %:	C 35,44;	H 1,77;	Cl 62,79

Диэндометиленгексахлор-циклопентеноктагидронафталин (X) имел т. пл. 155,5—156,5° (из ацетона)

	Найдено %:	C 44,58; 44,66;	H 2,87; 2,90;	Cl 52,33; 52,35
$C_{15}H_{12}Cl_6$.	Вычислено %:	C 44,49;	H 2,97;	Cl 52,54

ВЫВОДЫ

1. Изучалась реакция диеновой конденсации винилфенилового, винилбутилового и винилциклогексилового эфиров с циклопентадиеном.
2. Показано, что эта реакция протекает ступенчато и на второй стадии может проходить с другими диенами.
3. Доказана возможность получения продуктов конденсации простых виниловых эфиров и их аддуктов с циклопентадиеном, с гексахлорциклопентадиеном.
4. Выделено и охарактеризовано 10 соединений ряда бициклогептена и гидронафталина, содержащих четыре и пять пятичленных циклов в молекуле; 8 из полученных соединений не описаны в литературе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Alder и др., Ann. 543, 1—56 (1939).
2. O. Diels, W. Thiele, Ann. 543, 79 (1939).
3. А. А. Петров и Н. Б. Сопов, ЖОХ 18, 1781 (1948), сб. статей по общей химии т. 1, (1953), стр. 369.
4. А. Ф. Платэ и Т. А. Меерович, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, № 2, 219.
5. В. С. Абрамов и Н. П. Цыпленкова, Изв. АН СССР, ОХН **1944**, № 1, 60; ЖОХ 24, 1198 (1954); **22**, 1450 (1952).
6. J. Meek, W. Trapp, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2686 (1952).
7. Англ. пат 614931 (1948); Velscol. Corp., C. A. 43, 4693 (1949).
8. Л. Г. Вольфсон, Н. Н. Мельников, А.Ф. Платэ, Ю. Н. Сапожков и Г. С. Тайц, ДАН **105**, № 6, 1252 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

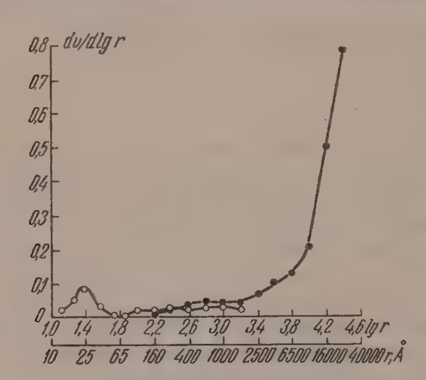
1957, № 10

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

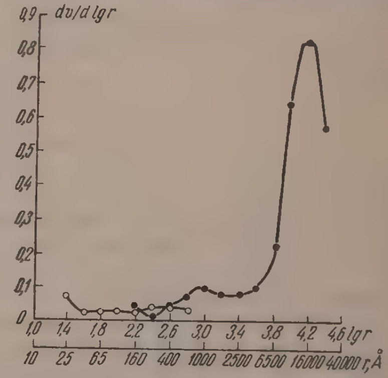
В. Т. БЫКОВ, В. Г. ГЕРАСИМОВ и Н. И. ЗАЛЕВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДАМИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И ВДАВЛИВАНИЯ РТУТИ

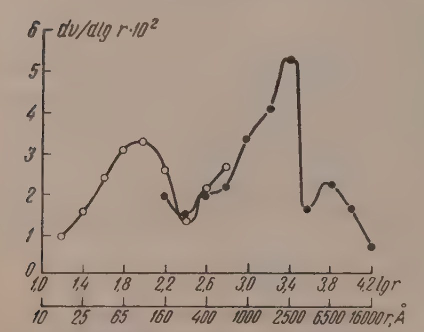
Результаты сравнения структуры пористых тел, исследованных методами капиллярной конденсации паров и вдавливания ртути, приводились в нашей литературе для активных углей [1, 2] и алюмосиликагелей [3] и показали хорошую сходимость



Фиг. 1. Дифференциальная кривая распределения объема пор суйфунита по размерам: ○ — экспериментальные точки по капиллярной конденсации; • — экспериментальные точки по ртутной порометрии; образец № 55



Фиг. 2. Дифференциальная кривая распределения объема пор трепела пионерского месторождения по размерам; образец № 223



Фиг. 3. Дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам для андезитобазальта Барановского месторождения; образец № 171

результатов, полученных обоими методами. Представляет значительный интерес провести сравнительную оценку пористой структуры природных сорбентов этими двумя методами. Применение метода сорбции паров, т. е. изучение процесса капиллярной конденсации, дает возможность получить полную характеристику распределения объема пор по эффективным радиусам в большом диапазоне размеров пор. Метод вдавливания ртути позволяет получить характеристику распределения объема пор от крупных пор к переходным по мере увеличения давления. Совпадение или сближение результатов исследования сорбентов этими методами будет служить их взаимной проверкой.

Как показали предыдущие исследования [4], природные сорбенты и, в частности, сорбенты месторождений Дальнего Востока характеризуются самой разнообразной пористой структурой. Наибольшая доля объема пор приходится на переходные, а для некоторых сорбентов — на долю макропор. Отбеливающая способность природных

Таблица

Сравнение опытных данных по пористой структуре природных сорбентов, полученных обоими сравниваемыми методами

Образец № 55 — суйфунит						Образец № 223 — трепел						Образец № 171					
метод капиллярной конденсации			метод ртутной порометрии			метод капиллярной конденсации			метод ртутной порометрии			метод капиллярной конденсации			метод ртутной порометрии		
r, Å	lg r	$\frac{dv}{d\lg r}$	r, Å	lg r	$\frac{dv}{d\lg v}$	r, A	lg r	$\frac{dv}{d\lg r}$	r, Å	lg r	$\frac{dv}{d\lg r}$	r, Å	lg r	$\frac{dv}{d\lg r}\cdot 10^2$	r, Å	lg r	$\frac{dv}{d\lg r}\cdot 10^2$
14	1,156	0,025	—	—	—	25	1,4	0,075	—	—	—	10	1,0	1,55	—	—	—
19	1,275	0,050	—	—	—	40	1,6	0,025	—	—	—	16	1,2	0,97	—	—	—
24	1,380	0,090	—	—	—	63	1,8	0,033	—	—	—	25	1,4	1,55	—	—	—
31	1,484	0,033	—	—	—	100	2,0	0,033	—	—	—	40	1,6	2,35	—	—	—
39	1,590	0,004	—	—	—	160	2,2	0,025	160	2,2	0,053	63	1,8	3,10	—	—	—
52	1,714	0,008	—	—	—	250	2,4	0,046	250	2,4	0,016	100	2,0	3,30	—	—	—
72	1,856	0,006	—	—	—	400	2,6	0,043	400	2,6	0,050	160	2,2	2,60	160	2,2	1,98
112	2,050	0,021	—	—	—	840	2,8	0,038	840	2,8	0,075	250	2,4	1,40	250	2,4	1,55
160	2,200	0,015	160	2,2	0,011	1000	3,0	0,038	1000	3,0	0,105	400	2,6	2,10	400	2,6	1,95
250	2,400	0,030	250	2,4	0,031	—	—	—	1590	3,2	0,085	840	2,8	2,65	840	2,8	2,12
400	2,600	0,0275	400	2,6	0,042	—	—	—	2500	3,4	0,085	—	—	—	1000	3,0	3,38
840	2,800	0,030	840	2,8	0,048	—	—	—	4000	3,6	0,100	—	—	—	1590	3,2	4,13
1000	3,000	0,030	1000	3,0	0,041	—	—	—	6500	3,8	0,225	—	—	—	2500	3,4	5,35
1590	3,200	0,020	1590	3,2	0,039	10000	4,0	0,210	10000	4,0	0,640	—	—	—	4000	3,6	1,63
—	—	—	2500	3,4	0,066	16000	4,2	0,814	16000	4,2	0,814	—	—	—	6500	3,8	2,28
—	—	—	4000	3,6	0,103	25000	4,4	0,572	25000	4,4	0,572	—	—	—	10000	4,0	1,66
—	—	—	6500	3,8	0,128												
—	—	—	10000	4,0	0,210												
—	—	—	16000	4,2	0,520												
—	—	—	25000	4,4	0,798												

сорбентов в основном определяется адсорбцией на поверхности переходных пор, так как макропоры в этом процессе принимают незначительное участие вследствие малой удельной поверхности их.

Для экспериментальной части изучения структуры природных сорбентов мы применили метод вдавливания ртути, а для изучения пористости в большом диапазоне их размеров определяли изотермы сорбции паров гептана и бензола.

На фиг. 1—3 представлены дифференциальные кривые распределения объемов пор природных сорбентов по логарифмам их эффективных радиусов. Кривые, обозначенные белыми кружочками, вычислены из десорбционных ветвей изотерм с учетом толщин адсорбционных пленок; кривые, обозначенные черными кружочками, получены методом вдавливания ртути. В таблице представлены опытные данные, полученные по обоим сравниваемым методам. Для разложенных пепловых туфов — суйфунита (образец №55) и для трепела (образец № 223) наблюдается полное совпадение кривых, в общем интервае размеров пор, полученных двумя различными методами. Для разложенных пепловых туфов характерно наличие двух максимумов: незначительного— в начальной части кривой и весьма значительного в области макропор. Область переходных пор представлена размытой кривой. В случае андезитобазальта Барановского месторождения (образец № 171) также наблюдаются два максимума, один—в области переходных пор 40— 160Å, другой — в области макропор при максимуме в 2500Å. Здесь имеются незначительные отклонения кривых, полученных двумя методами .Таким образом, все три образца природных сорбентов показывают бидисперсную структуру.

ВЫВОДЫ

1. Исследована пористая структура некоторых природных сорбентов (образцы № 55, 223 и 171) методами сорбции паров и капиллярной конденсации и вдавливания ртути.
2. Результаты исследования позволяют сделать вывод о сходимости данных, полученных обоими вышеуказанными методами.

Лаборатория адсорбционно-структурного и хроматографического анализа
Дальневосточного филиала Академии наук СССР
Кафедра химии
Дальневосточного политехнического института им. Куйбышева

Поступило
22. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Александров, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Т. Г. Плаченов и С. Г. Чепурной, ДАН 84, 301 (1952).
2. М. М. Дубинин, Усп. хим. 24, 3 (1955).
3. Н. М. Камакин и А. В. Киселев, ДАН 83, 589 (1952).
4. В. Т. Быков, Сорбционные свойства и структура отбеливающих земель, Изд. Приморского отд. ВХО, г. Владивосток, 1953 г.

В. Б. ЛАЗАРЕВ и В. К. СЕМЕНЧЕНКО

О ЯВЛЕНИИ БУФЕРНОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Для тройной системы изменение поверхностного натяжения (σ), по Гиббсу, может быть записано так:

$$d\sigma = -(\Gamma_0^N d\mu_0 + \Gamma_1^N d\mu_1 + \Gamma_2^N d\mu_2), \qquad (1)$$

где индексы 0, 1, 2 — соответствуют растворителю и двум растворенным веществам; Γ_i^N — адсорбция в случае концентраций, выраженных в мольных дробях (c_{N_i}), а μ_i — химический потенциал соответствующего компонента. Так как

$$\Sigma N_i \cdot d\mu_i = 0 \text{ и } \Sigma\Gamma_i^N = 0, \qquad (2)$$

то мы можем исключить из уравнения (1) величины Γ_0^N и $d\mu_0$:

$$d\sigma = -\frac{1}{1 - c_{N_1} - c_{N_2}}[\Gamma_1^N(1 - c_{N_2}) + c_{N_1}\Gamma_2^N]\, d\mu_1 - -\frac{1}{1 - c_{N_1} - c_{N_2}}[\Gamma_2^N(1 - c_{N_1}) + c_{N_2}\Gamma_1^N]\, d\mu_2 \qquad (3)$$

Вообще говоря, химические потенциалы μ_i зависят от активностей всех компонентов; этот случай мы и рассмотрим ниже. Для идеальных растворов

$$d\mu = RTd\ln c_N; \tag{4}$$

подставляя (4) в (3), получаем:

$$d\sigma = -\frac{RT}{1-c_{N_1}-c_{N_2}}\left[\Gamma_1^N(1-c_{N_2})+\Gamma_2^N c_{N1}\right]d\ln c_{N1} -$$

$$-\frac{RT}{1-c_{N_1}-c_{N_2}}\left[\Gamma_2^N(1-c_{N_1})+\Gamma_1^N c_{N_2}\right]d\ln dC_{N_2} \tag{5}$$

Из соотношения (5) мы можем определить частные производные

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_1}}\right)_{c_{N_2}} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_2}}\right)_{c_{N_1}}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N1}}\right)_{c_{N2}} = -\frac{RT}{c_{N_1}(1-c_{N_1}-c_{N_2})}\left[\Gamma_1^N(1-c_{N2})+\Gamma_2^N c_{N1}\right]. \tag{6а}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_2}}\right)_{c_{N_1}} = -\frac{RT}{c_{N2}(1-c_{N1}-c_{N2})}\left[\Gamma_2^N(1-c_{N1})+\Gamma_1^N c_{N2}\right]. \tag{6б}$$

По молекулярной теории поверхностных явлений [1], развитой одним из нас, адсорбция данного компонента в тройной системе может быть выражена следующим образом:

$$\Gamma_1^N = \frac{N}{\omega}c_{N_1}\frac{(e^{\Delta_1}-1)(1-c_{N_1})-(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}}{1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}}, \tag{7}$$

где $\Delta_i = \frac{\gamma}{kT}(m_0-m_i)$; m — обобщенный момент соответствующего компонента; $\gamma > 0$, ω — поверхность, занимаемая N молями, k—постоянная Больцмана.

Подставляя (7) и аналогичное выражение для Γ_2^N в соотношения (6а) и (6б), получаем:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_1}}\right)_{c_{N_2}} = -\frac{RTN}{\omega}\frac{e^{\Delta_1}-1}{1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}}. \tag{8а}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_2}}\right)_{c_{N_1}} = -\frac{RTN}{\omega}\frac{e^{\Delta_2}-1}{1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}}. \tag{8б}$$

Если данная тройная система состоит из растворителя, поверхностно-активного (индекс 1) и поверхностно-инактивного компонентов (индекс 2), то $\Delta_1 > 0$; $\Delta_2 < 0$; [1]. Тогда, как видно из формулы (8а), кривые, изображающие зависимость поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного компонента при увеличении концентрации поверхностно-инактивного компонента идут с большим наклоном.

Поскольку $d\sigma$ является полным дифференциалом, выражение (5) после замены в нем Γ_1^N и Γ_2^N на соответствующие выражения (7) может быть проинтегрировано. Выполняя интегрирование, получаем для σ тройной системы такое уравнение:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{RTN}{\omega}\ln\left[1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)C_{N_2}\right], \tag{9}$$

переходящее в случае двухкомпонентных систем в известное уравнение Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{RTN}{\omega}\ln\left[1+(e^{\Delta_1}-1)C_{N_1}\right]. \tag{10}$$

Уравнение (9) показывает, что поверхностные свойства в тройной системе даже для идеальной системы не являются аддитивными.

Разберем теперь общий случай, когда химические потенциалы зависят от активностей всех компонентов системы:

$$d\mu_1 = RTd\ln f_1c_{N_1} = RT\left[\frac{\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_1}}dc_{N_1} + \frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}}dc_{N_2}}{f_1} + \frac{dc_{N_1}}{c_{N_1}}\right] \quad (11а)$$

$$d\mu_2 = RT\,d\ln f_2C_{N_2} = RT\left[\frac{\frac{\partial f_2}{\partial c_{N_1}}dc_{N_1} + \frac{\partial f_2}{\partial c_{N_2}}dc_{N_2}}{f_2} + \frac{dc_{N_2}}{c_{N_2}}\right], \quad (11б)$$

где f — коэффициент активности.

Используя соотношения (11а) и (11б), получаем:

$$d\sigma = -\frac{RTN}{\omega}\left[\frac{e^{\Delta_1}-1}{1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}} + \frac{(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_1}}}{[1+(e^{\Delta_1}-1)C_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}]f_1} + \frac{(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}\frac{\partial f_2}{\partial c_{N_1}}}{[1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}]f_2}\right]dc_{N_1} -$$

$$-\frac{RTN}{\omega}\left[\frac{e^{\Delta_2}-1}{1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}} + \frac{(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}\frac{\partial f_2}{\partial c_{N_2}}}{[1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}]f_2} + \frac{(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}}}{[1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}]f_1}\right]dc_{N_2}. \quad (12)$$

Из уравнения (12) получаем:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_1}}\right)_{c_{N_2}} = -\frac{RTN}{\omega}\left[\frac{e^{\Delta_1}-1}{1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}} + \frac{(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_1}}}{[1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}]f_1} + \frac{(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}\frac{\partial f_2}{\partial c_{N_1}}}{[1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}]f_2}\right]. \quad (13а)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_2}}\right)_{c_{N_1}} = -\frac{RTN}{\omega}\left[\frac{e^{\Delta_2}-1}{1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}} + \frac{(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}}}{[1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}]f_1} + \frac{(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}\frac{\partial f_2}{\partial c_{N_2}}}{[1+(e^{\Delta_1}-1)c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)c_{N_2}]f_2}\right]. \quad (13б)$$

Для простоты анализа сделаем в дальнейшем предположение, что в области малых концентраций коэффициенты активности близки к единице, но их производные по концентрациям отличны от нуля. Пусть в нашем случае компонент 1 — поверхностно-активен, а компонент 2 — поверхностно-инактивен. Рассмотрим величину частной производной

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_2}}\right)_{c_{N_1}} = -\frac{RTN}{\omega}\left[\frac{(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N_1}\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}} + (e^{\Delta_2}-1) + c_{N2}\,(e^{\Delta_2}-1)\frac{\partial f_2}{\partial c_{N_2}}}{1+(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N_1}+(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N_2}}\right]. \qquad (14)$$

Из исследований растворов спиртов в растворах электролитов известно, что коэффициент активности поверхностно-активных веществ растет при увеличении концентрации поверхностно-инактивного компонента, т. е $\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}} > 0$ [2]. Что касается металлических систем, то у нас нет оснований считать ход адсорбционных процессов принципиально иным [3]. Известно, также, что всегда существует некоторая область концентраций данного компонента, в которой выполняется условие

$$\left| c_{N_2}\frac{\partial f_2}{\partial c_{N_2}}\right| < 1\,. \qquad (15)$$

Из формулы (14) следует, что в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества поверхностное натяжение системы может увеличиваться или уменьшаться при увеличении концентрации поверхностно-инактивного вещества, что и было обнаружено экспериментально различными исследованиями [3, 4].

При некоторой, так называемой, буферной концентрации поверхностно-активного вещества $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N_2}}\right)_{c_{N_1}} = 0$. Чтобы найти значение буферной концентрации, приравняем числитель выражения (14) нулю и получаем:

$$c_{N_1}^{\text{буф}} = -\frac{(e^{\Delta_2}-1)\,(1+c_{N_2}\,\partial f_2/\partial c_{N_2})}{(e^{\Delta_1}-1)\,\partial f_1/\partial c_{N_2}}\,. \qquad (16)$$

Полученная формула позволяет объяснять наблюдавшиеся экспериментально смещения буферной концентрации в область меньших концентраций при замене поверхностно-активного вещества компонентом с еще большей поверхностной активностью [4]. Из уравнения (16) также следует, что буферная концентрация поверхностно-активного вещества не является независимой от концентрации поверхностно-инактивного вещества, и кривые, изображающие поверхностное натяжение системы в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества, пересекаются друг с другом не в одной точке, а в некоторой области концентраций.

ВЫВОДЫ

1. Получено, в предположении зависимости химического потенциала только от концентраций, уравнение изотермы поверхностного натяжения тройной системы, переходящее в случае двухкомпонентной системы в известное уравнение Шишковского.

2. Показано, что в тройной системе, состоящей из растворителя, поверхностно-активного и инактивного компонентов, в некоторой области концентраций должно иметь место явление концентрационной «квази-буферности», состоящее в том, что кривые, графически изображающие зависимость σ от концентрации поверхностно-активного вещества, пересекаются в некоторой области концентраций, и полученная формула позволяет объяснить смещение буферной концентрации при замене компонентов системы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
29. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехтеоретиздат, 1957.
2. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
3. П. Пугачевич и В. Б. Лазарев, ДАН **113**, 127 (1957).
4. В. Семенченко и Е. Давидовская, Koll.-Z. **73**, 25 (1935).

Н. И. ШУЙКИН и М. И. ЧЕРКАШИН

О НЕКОТОРЫХ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ГИДРОГЕНОЛИЗЕ ПЕНТАМЕТИЛЕНОВОГО ЦИКЛА

Реакция каталитического гидрогенолиза пентаметиленового кольца изучалась многими исследователями. В обзорной статье Казанского [1], охватывающей материал до 1948 г., указывается, что платинированный уголь является специфическим катализатором гидрогенолиза С — С-связей пентаметиленового кольца. Для сравнения был поставлен ряд опытов по гидрогенолизу пятичленных цикланов в присутствии других катализаторов. Так, Казанский и Сергиенко [2] исследовали гидрогенолиз бутилциклопентана и изоамилциклопентана в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия, и нашли, что уже при 250° образуются значительные количества продуктов деструкции.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу исследовать продукты гидрирования и гидрогенолиза 1-бутилциклопентена-1 и 1-изоамилциклопентена-1, а также изоамилциклопентана и установить место преимущественного разрыва С — С-связей циклопентанового кольца на скелетном никель-алюминиевом катализаторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные углеводороды обладали следующими свойствами: 1-бутилциклопентен-1, т. кип. 156,5° (748); n_D^{20} 1,4488; d_4^{20} 0,8107; 1-изоамилциклопентен-1, т. кип. 168—168,5° (760); n_D^{20} 1,4507; d_4^{20} 0,8151; изоамилциклопентан, т. кип. 171,2 (744); n_D^{20} 1,4337; d_4^{20} 0,7875.

Гидрогенолиз их проводился в проточной системе на никель-алюминиевом катализаторе [3] при 200° и атмосферном давлении. Все углеводороды пропускались порциями по 50 *г* с объемной скоростью 0,06 $ч^{-1}$. В опыте с 1-бутилциклопентеном-1 выход жидкого катализата составлял 66,6%, с 1-изоамилциклопентеном-1—80,1%, а с изоамилциклопентаном — 82,7%. Катализаты подвергались разгонке на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. На основании кривых разгонки выделялись узкие фракции, представлявшие собой индивидуальные вещества или их смеси. После определения физических констант выделенные углеводороды идентифицировались по спектрам комбинационного рассеяния. Отходящие газы анализировались на хроматермографе; они состояли только из водорода и метана.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Продукты гидрогенолиза 1-бутилциклопентена-1 при 200° на скелетном никель-алюминиевом катализаторе

№ фр.	Т. кип. в °С при 760 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	*MR* найдено	*MR* вычислено	Продукты гидрогенолиза и гидрирования
I	60,5—67,5	1,3746	0,6638	5,9	—	—	
II	67,5—89,5	1,3885	0,6683	4,8	—	—	
III	89,5—91,5	1,3876	0,6854	4,2	34,45	34,53	2-Метилгексан
IV	91,5—118,3	1,3975	0,7042	16,1	—	—	
V	118,3—118,5	1,3993	0,7080	12,1	39,04	39,14	3-Метилгептан
VI	118,5—140,3	1,4062	0,7200	13,8	—	—	
VII	140,3—141,5	1,4064	0,7205	16,6	43,72	43,75	4-Метилоктан
VIII	141,5—153,2	1,4162	—	0,9			
IX	153,2—155,2	1,4308	0,7848	22,1	—	—	Бутилциклопентан
	Остаток			1,1			

Из данных табл. 1 видно, что продукты размыкания пятичленного цикла в катализате составляют ~73%, причем в результате гидрогенолиза наряду с 4-метилоктаном образуются углеводороды, содержащие в своей молекуле на одну или две CH_2-группы меньше, чем исходный 1-бутилциклопентен-1. Сравнение физических констант выделенных углеводородов с литературными [4], а также оптический анализ показывают, что продуктами гидрогенолиза в данном случае являются: 4-метилоктан, 3-метилгептан и 2-метилгексан.

Данные табл. 2 показывают, что продукты размыкания 1-изоамилциклопентена-1 составляют 65%. Из полученного катализата удалось выделить 2,5-диметилоктан и 2,5 диметилгептан. Новым здесь является установление факта образования углеводо-

Таблица 2

Продукты гидрогенолиза 1-изоамилциклопентена-1 при 200° на Ni—Al-катализаторе

№ фр.	Т. кип. в °С при 760 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	*MR* найдено	*MR* вычислено	Продукты гидрогенолиза и гидрирования
I	74—133	1,3945	0,7000	19,1	—	—	—
II	133—135	1,4046	0,7195	9,7	43,67	43,76	2,5-Диметилгептан
III	135—156,4	1,4090	0,7302	8,6	—	—	
IV	156,4—157,2	1,4133	0,7377	20,4	48,12	48,38	2,5-Диметилоктан
V	157,2—171	1,4210	0,7585	7,3	—	—	
VI	171—172,6	1,4338	0,7884	30,6	—	—	Изоамилциклопентан
	Остаток	—	—	1,2			

родов с числом углеродных атомов меньшим, чем в молекулах исходных пятичленных цикленов на одну и или две CH_2-группы. Образование этих продуктов можно объяснить наличием вторичного процесса гидрогенолиза 4-метилоктана и 2,5-диметилгептана по схеме:

$$\text{(цикл)}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2} \text{(цикл)}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3 \mid CH_2-$$

$$-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_4 + CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$$

$$-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_4 + CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

Однако заслуживает внимания то обстоятельство, что строение углеводородов меньшего молекулярного состава указывает на отсутствие гидрогенолиза боковой цепочки, связанной с пятичленным циклом. Во всех случаях упрощение молекулы исходных цикленов и изоамилциклопентана идет за счет элиминирования атома углерода, входившего в состав пятичленного цикла и связанного размыкающейся С — С -связью. Таким образом, не исключено, что на скелетном никель-алюминиевом катализаторе размыкание пятичленного цикла сопровождается также парным разрывом С—С-связей пентаметиленового цикла по схеме:

$$\text{(цикл)}-Alk \xrightarrow{H_2} CH_4 + CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-Alk.$$

$$\text{(цикл)}-Alk \xrightarrow{H_2} 2CH_4 + CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-Alk.$$

При этом остается допустить, что на поверхности катализатора пятичленное кольцо, по-видимому, располагается так, что четыре CH_2-группы лежат в одной плоскости, а пятая, замещенная алкилом, остается приподнятой над поверхностью катализатора. Это предположение согласуется со взглядами Астона [5] и Килпатрика [6]. Для выяснения влияния двойной связи нами в тех же условиях был проведен гидрогенолиз изоамилциклопентана. Полученный катализат по своему характеру весьма сходен с катализатом гидрогенолиза 1-изоамилциклопентена-1. Это показывает, что в принятых нами условиях сначала идет гидрирование пятичленных цикленов, а затем гидрогенолиз пентаметиленового цикла.

ВЫВОДЫ

1. Гидрирование 1-бутилциклопентена-1 и 1-изоамилциклопентена-1 при 200° на скелетном никель-алюминиевом катализаторе сопровождается последующим гидрогенолизом пятичленного кольца. При этом кроме продуктов обычного гидрогенолиза пятичленного цикла образуются углеводороды, содержащие на одну или две CH_2-группы меньше, чем исходный углеводород.

2. Показано, что аналогичные превращения в принятых условиях претерпевает изоамилциклопентан.

3. Высказано предположение о том, что такое поведение пятичленных циклических углеводородов на скелетном никель-алюминиевом катализаторе объясняется особым расположением циклопентанового кольца на поверхности катализатора.

4. Рассмотрены два возможных варианта механизма глубокого гидрогенолиза пятичленного цикла на скелетном никель-алюминиевом катализаторе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, Усп. хим. 18, 641 (1948).
2. Б. А. Казанский и С. Р. Сергиенко, ЖОХ 9, 447 (1939).
3. Н. И. Шуйкин и В. И. Бунина, ЖОХ 8, 669 (1938).
4. M. P. Doss Physical Constants of Principal Hydrocarbons, New. York, 1945, стр. 4
5. J. Aston, S. Schumann, N. Fink, P. Doty, J. Am. Chem. Soc. 63, 2029 (1941).
6. J. E. Kilpatrik, K. S. Pitzer, R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc. 69, 2483 (1947).

А. Е. БОРИСОВ и Н. В. НОВИКОВА

α-СТИРИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛИТИЯ, РТУТИ И ТАЛЛИЯ

В одной из работ [1] нами осуществлен синтез ряда изопропенильных металлоорганических соединений тяжелых металлов. Этот тип металоорганических соединений с металлом, связанным с олефиновым углеродом, исследованием которого мы заняты последние годы, изучен еще совершенно недостаточно [2]. В настоящем сообщении мы описываем подобного же типа соединения на примере α-стирильных соединений ртути и таллия, полученных взаимодействием солей ртути и таллия с α-стириллитием. Некоторые металлоорганические производные стирола изучены Несмеяновым и Кудрявцевой [3].

Полученная при действии на α-стириллитий бромной ртути бромистая α-стирилртуть (т. пл. 89,5—90,5°; выход 33% от теорет.) легко симметризуется газообразным аммиаком или станнитом натрия с образованием ди-α-стирилртути (т. пл. 68—69°). Реакция продукта симметризации с сулемой в ацетоне привела к хлористой α-стирилртути, плавящейся при 95,5—96°. α-стириллитий в эфирном растворе гладко реагирует с трехбромистым таллием, образуя бромистый ди-α-стирилталлий (т. разл 156—158°). Ди-α-стирилртуть и трехбромистый таллий образуют бромистый ди-α-стирилталлий с выходом 67%, а с треххлористым таллием — хлористый ди-α-стирилталлий (т. разл. 158—160°, выход 70%). Бромистый ди-α-стирилталлий, как и диизопропенилталлий, реагирует с металлической ртутью в ацетоне, образуя ди-α-стирилртуть с выходом 66%.

В отличие от изопропенильных соединений олова [1] нам не удалось получить оловоорганических соединений α-стирола реакцией ди-α- стирилртути с галоидными солями двухвалентного олова в растворах ацетона, бензола или петролейного эфира: их не удалось получить и при взаимодействии бромистого ди-α-стирилталлия с бромистым и хлористым оловом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфирный раствор α-стириллития был получен в трехгорлой колбе в атмосфере азота из 0,76 *г* (0,054 *мол*) металлического лития в 140 *мл* абсолютного эфира и 10 *г*

(0,054 *мол*) α-бромистирола [т. кип. 66° (6 *мм*); n_D^{25} 1,5870] в 25 *мл* эфира. Бромид был добавлен в течение 1,5 *ч* при 8—10°.

Бромистая α-стирилртуть. В указанную выше порцию эфирного раствора α-стириллития медленно добавлено 16 *г* (0,044 *мол*) бромной ртути при температуре 8—10° в течение 30 *мин*. Реакционная масса разогревалась. После одночасового перемешивания продукт реакции разложен 1%-ным раствором бромисто-водородной кислоты. Эфирный раствор промыт водой, высушен и испарен под водоструйным насосом. Остаток неоднократно перекристаллизован из ацетона. Получено 7 *г* (33%) игольчатых кристаллов с т. пл. 89,5—90,5°

Найдено %: C 24,92; 24,93; H 1,89; 1,90
C_8H_7HgBr. Вычислено %: C 25,04; H 1,84

Бромистая α-стирилртуть хорошо растворима при нагревании в ацетоне, хлороформе, бензоле, труднее — в метаноле и этаноле, плохо растворима в петролейном эфире и четыреххлористом углероде.

Симметризация бромистой α-стирилртути. А. Раствор 7,9 *г* (0,02 *мол*) бромистой α-стирилртути в 65 *мл* бензола обработан сухим аммиаком в течение 1 *ч* 30 *мин*. Осадок отфильтрован, из фильтрата испарен бензол под водоструйным насосом. Остаток перекристаллизован из смеси метанола и ацетона (3:1). Выделено 3,4 *г* (82%) кристаллического продукта с т. пл. 68—69°. Дальнейшая перекристаллизация температуры плавления не изменила.

Найдено %: C 47,17; 46,89; H 3,52; 3,36
$C_{16}H_{14}Hg$. Вычислено %: C 47,23; H 3,47

Ди-α-стирилртуть растворима в бензоле, ацетоне, петролейном эфире, слабо — в метаноле и этаноле.

Б. К раствору 2 *г* (0,0052 *мол*) бромистой α-стирилртути в 5 *мл* ацетона прибавлено 10 *мл* воды и щелочной раствор станнита натрия, приготовленный из 0,65 *г* (0,0028 *мол*) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,5 *г* NaOH в 12 *мл* воды. После одночасового стояния осадок отфильтрован, промыт водой, высушен и перекристаллизован из петролейного эфира. Выделено кристаллическое вещество с температурой плавления и смешанной температурой плавления 68,5—69°; вес 0,89 *г* (84%).

Хлористая α-стирилртуть. Из 1 *г* (0,0024 *мол*) ди-α-стирилртути в 2 *мл* ацетона и 0,66 *г* (0,0024 *мол*) сулемы выделено 1,44 *г* (86%) кристаллического продукта в виде листков с т. пл. 95—96°

Найдено %: C 28,22; 28,23; H 2,16; 2,03
C_8H_7HgCl. Вычислено %: C 28,33; H 2,08

Хлористая α-стирилртуть при нагревании хорошо растворима в ацетоне, метаноле и этаноле, слабо — в петролейном эфире.

Бромистый ди-α-стирилталлий. А. В Эфирный раствор α-стириллития введено 8 *г* (0,018 *мол*) трехбромистого таллия в 35 *мл* эфира. После 30-минутного перемешивания реакционная масса разложена 1%-ным раствором бромистоводородной кислоты. Промытый водой и высушенный осадок весил 4,94 *г*. После перекристаллизации его из ацетона получены кристаллы игольчатой формы в количестве 3,01 *г* (22%), разлагающиеся при 156—158°, не плавясь. Вещество растворимо в пиридине, слабо в ацетоне, очень трудно в метаноле и этаноле, не растворимо в петролейном эфире

Найдено %: C 39,23; 39,29; H 3,01; 3,00; Br 16,25; 16,39
$C_{16}H_{14}TlBr$. Вычислено %: C 39,17; H 2,88; Br 16,29

Б. К 1,5 *г* (0,0037 *мол*) ди-α-стирилртути в 3 *мл* эфира добавлено 0,82 *г* (0,0018 *мол*) трехбромистого таллия в 3,5 *мл* эфира. После одночасового стояния осадок отфильтрован, многократно промыт холодным ацетоном. После перекристаллизации из ацетона выделено 0,61 *г* (67%) бромистого ди-α-стирилталлия, разлагающегося при 156—158°

Найдено %: C 39,31; 39,30; H 2,95; 2,98; Br 16,45; 16,48
$C_{16}H_{14}TlBr$. Вычислено %: C 39,17; H 2,88; Br 16,29

Из основного фильтрата после испарения части растворителя выделено 1,11 *г* (78%) бромистой α-стирилртути с температурой плавления и смешанной температурой плавления 89—90,5°.

Хлористый ди-α-стирилталлий. В условиях, аналогичных реакции ди-α-стирилртути с трехбромистым таллием из 1,5 *г* (0,0037 *мол*) ди-α-стирилртути и 0,55 *г* (0,0017 *мол*) треххлористого таллия, выделено 0,58 *г* (70%) вещество, имеющего вид тонких игл и разлагающегося при 158—160°

Найдено %: C 42,85; 43,10; H 3,21; 3,16; Cl 7,75; 8,03
$C_{16}H_{14}TlCl$. Вычислено %: C 43,07; H 3,16; Cl 7,95

Хлористый ди-α-стирилталлий хорошо растворим в пиридине, слабо — в ацетоне, метаноле, этаноле, не растворим в петролейном эфире. Из фильтрата выделено 0,95 *г* (76%) хлористой α-стирилртути с т. пл. 95—96°.

Взаимодействие бромистого ди-α-стирилталлия с металлической ртутью. 1,0 *г* (0,002 *мол*) ди-α-стирилталлия и 10 *г* металлической ртути в 25 *мл* ацетона перемешивались в течение 5 *ч* при 40°. Прозрачный раствор сдекантирован, растворитель испарен, остаток перекристаллизован из смеси метанола и ацетона (1:3). Получено 0,55 *г* (66%) ди-α-стирилртути с т. пл. 68—69°. Смешанная проба с заведомо приготовленной ди-α-стирилртутью температуру плавления не изменила.

ВЫВОДЫ

Описаны способы получения α-стирильных соединений ртути и таллия из α-стириллития и солей этих металлов. Исследованы некоторые химические свойства этих соединений.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, ДАН 96, №2, 289 (1954).
2. D. J. Curtin, A. G. Harris, J. Am. Chem. Soc. 73, 4519 (1951).
3. А. Н. Несмеянов, Т. А. Кудрявцева, Уч. зап. МГУ, вып. 151, кн. 3 (1951), стр. 57.

М. М. ШЕМЯКИН, В. И. МАЙМИНД и Б. К. ВАЙЧУНАЙТЕ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АЗОКСИСОЧЕТАНИЯ*

Вопрос о механизме конденсации нитрозосоединения с арилгидроксиламинами (так называемой реакции азоксисочетания) неоднократно обсуждался в литературе, причем большинство авторов считает [1—4], что этот процесс вероятно протекает через стадию образования промежуточных соединений типа (I) (см., впрочем, [5]):

$$RNO + R'NHOH \rightarrow \underset{\displaystyle HO}{\underset{|}{RN}} - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{NR'}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\displaystyle O}{\underset{\downarrow}{RN}} = NR' + RN = \underset{\displaystyle O}{\underset{\downarrow}{NR'}}$$

(I)

Однако механизм реакции азоксисочетания еще ни разу не был подвергнут экспериментальному изучению, а имеющиеся данные относительно условий образования и свойств азоксисоединений не давали никаких определенных указаний о характере промежуточных этапов реакции, вследствие чего все соображения, высказывавшиеся по этому поводу в литературе, оставались чисто гипотетическими.

Мы считали, что при помощи меченых атомов можно подойти к решению вопроса о механизме реакции азоксисочетания, выяснив, действительно ли этот процесс протекает через стадию образования промежуточных соединений типа (I). Дело в том, что при R=R′ эти соединения, в отличие от исходных и конечных веществ, содержат химически равноценные атомы азота. Следовательно, если осуществить синтез простого азоксисоединения (например азоксибензола), предварительно пометив один из исходных компонентов (например нитрозобензол) N^{15}, то представляется возможным судить о характере промежуточного соединения по распределению избытка N^{15} между обоими атомами азота конечного азоксибензола. Действительно, если избыток N^{15}, содержащийся во взятом нитрозобензоле, будет найден в одинаковом количестве у обоих атомов азота полученного азоксибензола, то это будет прямым указанием на образование в качестве промежуточного продукта симметрично построенного соединения, например (II) или какого-либо аналогичного вещества:

---

* Сообщение 8 из серии «Исследования в области соединений, меченных C^{14} и N^{15}».

$$C_6H_5N^{15}O + C_6H_5N^{14}HOH \rightarrow \underset{\text{HO}}{C_6H_5N^{15}} - \underset{\text{OH}}{N^{14}C_6H_5} \xrightarrow{-H_2O}$$

(II)

$$\rightarrow \left[{}^1/_2\, C_6H_5\underset{\downarrow \atop O}{N^{15}} = N^{14}C_6H_5 + {}^1/_2\, C_6H_5N^{15} = \underset{\downarrow \atop O}{N^{14}}C_6H_5 \right]$$

При экспериментальном изучении поставленной задачи следовало считаться с легкой изменяемостью исходных веществ, так как известно (см. например [6, 7],) что в обычных условиях азоксисочетания фенилгидроксиламин может частично окисляться до нитрозобензола, а последний, наоборот, способен превращаться в фенилгидроксиламин. Такого рода побочные процессы могли существенно исказить истинную картину распределения избытка N^{15} между атомами азота азоксибензола, и поэтому возникла необходимость найти такие условия азоксисочетания, при которых побочны е процессы были бы устранены или сильно подавлены.

Было установлено, что при проведении реакции в отсутствие кислорода воздуха в щелочной среде * при комнатной температуре в течение 2 *мин* ни фенилгидроксиламин, ни нитрозобензол, взятые в отдельности, не превращаются в азоксибензол, тогда как при совместном присутствии они образуют азоксибензол с выходом, превышающим 90%. Эти условия и были применены нами для синтеза меченого азоксибензола из $C_6H_5N^{15}O$ и $C_6H_5N^{14}HOH$. Для изучения же изотопного состава атомов азота полученный азоксибензол был подвергнут следующим превращениям:

$$C_6H_5\underset{\downarrow \atop O}{N} = NC_6H_5 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5\underset{\downarrow \atop O}{N} = NC_6H_4Br\text{-}p \xrightarrow{Sn+HCl} C_6H_5NH_2 + H_2NC_6H_4Br\text{-}p$$

Выделенные анилин и *p*-броманилин были разделены в виде ацетильных производных, последние подвергнуты кьельдализации, а полученные образцы аммиака окислены гипобромитом натрия до азота, изотопный состав которого определялся затем масс-спектрометрически. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Наименование вещества	Содержание N^{15} в ат. %	
	найдено	вычислено
Нитрозобензол	37,2	
Ацетанилид	19,1	(37,2+0,38) : 2= = 18,8
p-Бромацетанилид	18,2	

Из данных таблицы видно, что избыток N^{15}, содержащийся в исходном нитрозобензоле, распределился поровну (с точностью до 3%) между обоими атомами азота полученного азоксибензола. Отсюда вытекает, что его образованию предшествует возникновение промежуточного соединения с химически равноценными атомами азота.

Следует заметить, что, поскольку в меченом азоксибензоле, синтезированном путем азоксисочетания, оба атома азота имеют одинаковый изотопный состав, такой азоксибензол не может быть использован для выяснения механизма различных изомеризаций азоксисоединений (перегруппировка Валлаха и другие, родственные ей реакции). Для изучения этих вопросов небходим азоксибензол, у которого только один из атомов азота мечен N^{15}, например $C_6H_5N^{14}=\underset{\downarrow \atop O}{N^{15}}C_6H_5$. Такой азоксибензол был нами получен из $C_6H_5N^{15}H_2$ и немеченого *o*-нитробензальдегида аналогично недавно описанным синтезам замещенных азоксибензолов [9], и использован для изучения механизма указанных выше изомеризаций азоксисоединений. Результаты этих исследований будут изложены в отдельном сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азоксисочетание. Начиная с растворения исходных веществ, реакция на всех этапах проводилась в атмосфере азота. К охлажденному до 10—12° раствору 0,5 *г* немеченого фенилгидроксиламина (т. пл. 81°) в 10 *мл* спирта при перемешивании бы-

* Известно [3, 8], что щелочная среда сильно ускоряет реакцию азоксисочетания, мало влияя на побочные процессы.

стро приливался охлажденный до той же температуры раствор 0,5 *г* нитрозобензола-N^{15}* в 10 *мл* спирта; при этом температура смеси поднималась до 16—18°. К полученному зеленому раствору при перемешивании быстро по каплям приливались 0,8 *мл* 7% спиртового раствора KOH (температура возрастала до 20—22°) и через 2 *мин* (считая от первой капли щелочи) темно-красный раствор нейтрализовался 2*N* H_2SO_4, после чего разбавлялся 100 *мл* 2% H_2SO_4. Азоксибензол выделялся в виде масла, которое постепенно закристаллизовывалось при стоянии смеси в течение 12—15 *ч* при 0°; вес 0,86 *г* (92%). Полученный азоксибензол был растворен в бензоле и подвергнут хроматографированию на окиси алюминия с последующим вымыванием бензолом. Выделено 0,79 *г* (85%) азоксибензола-N^{15} с т. пл. 36°.

Получение 4-бромазоксибензола-N^{15}. 1,5 *г* азоксибензола-N^{15} бромировались в ранее описанных условиях [11]. Выход 1,7 *г* (81%); т. пл. 73° (из спирта).

Расщепление 4-бромазоксибензола-N^{15}. 1,5 *г* бромазоксибензола-N^{15}, 1,5 *г* Sn (в виде мелкой стружки) и 10 *мл* концентрированной HCl нагревались при 70—80° и частом встряхивании до растворения олова. Затем было добавлено еще 2 раза по 0,75 *г* Sn и по 5,0 *мл* HCl, причем нагревание продолжалось до образования прозрачного раствора. Последний был подщелочен и полученные анилин и *p*-броманилин перегнаны с водяным паром. Подкисленный погон (~200 *мл*) упарен до объема 8—10 *мл*, затем подщелочен и извлечен несколько раз эфиром. Эфирный экстракт высушен, эфир отогнан, к остатку добавлено 1,5 *мл* воды и 0,5 *мл* уксусного ангидрида, после чего смесь встряхивалась до образования кристаллической массы. После приливания 50 *мл* воды осадок *p*-бромацетанилида был отфильтрован и промыт 30—50 *мл* воды, а фильтрат и промывные воды, содержащие ацетанилид, выпарены досуха. Выделено 1,05 *г* (90%) *p*-бромацетанилида с т. пл. 166—167° (из воды) и 0,28 *г* (38%) ацетанилида с т. пл. 113—114° (из воды в присутствии угля). Определение изотопного состава атомов азота анилидов описано выше.

ВЫВОДЫ

1. На примере получения азоксибензола из $C_6H_5N^{15}O$ и $C_6H_5N^{14}HOH$ изучен механизм реакции азоксисочетания.
2. Показано, что образованию азоксисоединения из арилгидроксиламина и нитрозосоединения предшествует возникновение промежуточного соединения типа (II) с химически равноценными атомами азота.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
4. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. E. Bigelow, Chem. Rev. 9, 117 (1931).
2. K. Brand, J. Mahr, J. prakt. Chem. 131, 97 (1931).
3. E. Müller, Ann. 495, 132 (1932).
4. W. Anderson, J. Chem. Soc. 1952, 1722.
5. W. Schlenk, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie 2, 1939, стр. 91.
6. E. Bamberger, F. Brady, Ber. 33, 271 (1900).
7. E. Bamberger, Ber. 33, 1939 (1900).
8. K. Brand, J. Mahr, J. prakt. Chem. 142, 153 (1935).
9. L. C. Behr, J. Am. Chem. Soc. 76, 3672 (1954).
10. В. И. Майминд, Б. В. Токарев, Э. Гомес, Р. Г. Вдовина, К. М. Ермолаев и М. М. Шемякин, ЖОХ 26, 1962 (1956).
11 A. Angelli, B. Valori, Atti R. Accad. Lincei Roma [5], 21, 155 (1912); C. 1912, I, 1107.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, С. З. ТАЙЦ и Л. И. БЕЛЕНЬКИЙ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА

Известные ныне методы синтеза макроциклических соединений позволяют получать их с приемлемыми для практических целей выходами. Однако возможности здесь еще довольно ограничены, и часто основные трудности приходится преодолевать при получении необходимых для циклизации бифункциональных производных.

* Нитрозобензол-N^{15} (т. пл. 68°; из спирта) был получен с 60%-ным выходом окислением в обычных условиях персульфатом калия анилина-N^{15}, синтез которого описан ранее [10].

Широко применяемая в течение последних лет в нашей лаборатории восстановительная десульфуризация производных тиофена при помощи скелетного никеля дает возможность получать алифатические соединения различных типов. Мыслимы два направления использования этого принципа для синтеза макроциклических соединений: 1) получение из соединений ряда тиофена бифункциональных длинноцепных алифатических производных (например, дикарбоновых и оксикислот [1, 2], способных замыкаться в макроциклы при использовании известных методов; 2) синтез би- или полициклических соединений, включающих тиофеновые кольца, и последующее удаление при действии никеля атомов серы, создающих «перемычки» в таких системах. Второй путь, основанный на превращении полициклического соединения в моноциклическое и, вместе с тем, дающий возможность использовать ароматическую природу тиофенового кольца не только для введения различных заместителей, но и для осуществления процесса циклизации, является принципиально новым.

Насколько нам известно, до последнего времени описано лишь одно макроциклическое соединение, включающее тиофеновые кольца [3], но строение его ничем не доказано. Нами осуществлен синтез соединений такого типа, т. е. содержащих тиофеновые кольца, по следующим схемам:

1) $C_4H_3S-(CH_2)_nCOCl$ → (CH₂)ₙCO / CO(CH₂)ₙ (макроцикл из двух тиофеновых колец)

(I) $n = 5$
(II) $n = 8$
(III) $n = 9$

2) $C_4H_3S-(CH_2)_4COOCH_3$ (IV) → $CH_3OOC(CH_2)_3CO-C_4H_2S-(CH_2)_4COOCH_3$ (V) →

→ $HOOC(CH_2)_4-C_4H_2S-(CH_2)_4COOH$ (VI) →

→ $CH_3OOC(CH_2)_4-C_4H_2S-(CH_2)_4COOCH_3$ (VII) →

→ $(CH_2)_4-CO$ / $(CH_2)_4-CHOH$ (макроцикл с тиофеновым кольцом) (VIII)

Обе реакции проводились в условиях высокого разбавления. Циклизация реакцией внутреннего ацилирования (схема 1) проводилась либо в кипящем эфирном растворе $AlCl_3$, либо при $+5°$ при помощи $SnCl_4$ в бензоле; ацилоиновая конденсация (схема 2)— в присутствии мелкораздробленного натрия в эфирно-ксилольном растворе при 60°. Следует отметить, что на стадии циклизации нам пока удалось достичь лишь выхода 15% по первой схеме и 25—30%— по второй. Начиная работу по исследованию внутреннего ацилирования, мы рассчитывали получить соединения, содержащие одно тиофеновое кольцо, однако, несмотря на высокое разбавление, нам удалось выделить из реакционной смеси лишь продукты межмолекулярной циклизации двух молекул хлорангидрида. Тем не менее, мы полагаем, что, используя иные исходные соединения (например, полученные на базе дитиенилалканов), можно будет придти к «мономерным» макроциклическим системам, являющимся продуктами внутримолекулярного ацилирования в узком смысле этого слова. Макроциклическая система, включающая одно тиофеновое кольцо, была получена ацилоиновой конденсацией диэфира (VII).

Четыре из пяти полученных нами макроциклических соединений, содержащих тиофеновые кольца, были подвергнуты восстановительной десульфуризации, причем с высокими выходами получены соответствующие алициклические соединения. Следует отметить, что восстановительная десульфуризация дикетонов проводилась в присутствии ацетона, что, по-видимому, и дало возможность получить чистые алициклические дикетоны без примеси продуктов их восстановления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Дикетон (I), полученный циклизацией хлорангидрида ω-тиенилкапроновой кислоты [4], имеет т. пл. 142—143,5°

Найдено %: C 66,60; 66,63; H 6,68; 6,64; S 17,75; 17,64
$C_{20}H_{24}O_2S_2$. Вычислено %: C 66,60; H 6,74; S 17,78

Найдено: *M* 350 (по Расту)
Вычислено: *M* 360,54

2. Дикетон (II), полученный циклизацией хлорангидрида ω-тиенилпеларгоновой кислоты [5], имеет т. пл. 83,5—85°

Найдено %: C 70,03; 69,96; H 8,29; 8,15; S 14,61; 14,46
$C_{26}H_{36}O_2S_2$. Вычислено %: C 70,22; H 8,16; S 14,42.

Найдено: *M* 432 (криоскопически в бензоле)
Вычислено: *M* 444,68

3. Дикетон (III), полученный циклизацией хлорангидрида ω-тиенилкаприновой кислоты [4], имеет т. пл. 99,5—101°

Найдено %: C 70,84; 70,96; H 8,61; 8,55; S 13,37; 13,12
$C_{28}H_{40}O_2S_2$. Вычислено %: C 71,13; H 8,53; S 13,57

Этот дикетон был восстановлен по Кижнеру, и полученное трициклическое соединение (IX)

$(CH_2)_{10}$ — S — S — $(CH_2)_{10}$ (IX)

имело т. пл. 51,5—53,5°.

Найдено %: C 75,54; 76,04; H 9,88; 9,98; S 14,64; 14,68
$C_{28}H_{44}S_2$. Вычислено %: C 75,60; H 9,97; S 14,42

Найдено: *M* 446 (криоскопически в бензоле)
Вычислено: *M* 444,70

4. Ацилоин (VIII), полученный циклизацией диэфира (VII), имеет т. пл. 69,5—71°

Найдено %: C 66,77; 66,47; H 7,98; 8,04; S 12,53; 12,26
$C_{14}H_{20}O_2S$. Вычислено %: C 66,60; H 7,97; S 12,71

Найдено: *M* 266 (криоскопически в бензоле)
Вычислено: *M* 253,37

Исходный диэфир (VII) получен из ω-тиенилвалериановой кислоты [6] с суммарным выходом 54%. Не описанные в литературе промежуточные продукты имеют следующие константы: метиловый эфир ω-тиенилвалериановой кислоты (IV), т. кип. 141,5—143° (14 *мм*); n_D^{20} 1,5067; d_4^{20} 1,0894; найдено *MR* 54,13; вычислено *MR* 53,93; α-(4-карбометоксибутил)-α′-(4-карбометоксибутирил)тиофен (V), т. пл. 67,5—69°.

Найдено %: C 58,72; H 6,81; S 10,01
$C_{16}H_{22}O_5S$. Вычислено %: C 58,87; H 6,79; S 9,82

α, α′-бис-(4-карбоксибутил) тиофен (VI) имеет т. пл. 140,5—142,5°; его диметиловый эфир (VII), т. кип. 182—185° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 1,0968; найдено *MR* 83,93; вычислено *MR* 84,18.

Найдено %: C 61,75; H 7,67
$C_{16}H_{24}O_4S$. Вычислено %: C 61,53; H 7,71

5. Восстановительной десульфуризацией дикетона (I) получен циклоэйкозандион-1,11 с т. пл. 50,5—52°

Найдено %: C 77,56; 77,60; H 11,51; 11,67
$C_{20}H_{36}O_2$. Вычислено %: C 77,85; H 11,76

По литературным данным т. пл. 48—51° [7] или 49—51° [8].

6. Восстановительной десульфуризацией дикетона (II) получен циклогексакозандион-1,14 с т. пл. 69—70°

Найдено %: C 79,33; 79,33; H 12,34; 12,37
$C_{26}H_{48}O_2$. Вычислено %: C 79,53; H 12,32

По литературным данным т. пл. 68—69° [9].

7. Восстановительной десульфуризацией дикетона (III) получен циклооктакозандион-1,15 с т. пл. 71,5—72,5°

Найдено %: C 79,81; 79,53; H 12,47; 12,30
$C_{28}H_{52}O_2$. Вычислено %: C 79,93; H 12,46

По литературным данным т. пл. 72—73° [9].

Восстановительной десульфуризацией продукта восстановления дикетона III (IX) получен циклооктакозан с т. пл. 49—49,5°

Найдено %: C 85,58; 85,87; H 14,30; 14,31
$C_{28}H_{56}$. Вычислено %: C 85,63; H 14,37

По литературным данным т. пл. 47—48° [9].

ВЫВОДЫ

1. Получен ряд макроциклических соединений, включающих тиофеновые кольца.
2. Предложен новый метод получения многочленных алициклических соединений, заключающий в восстановительной десульфуризации соответствующих макроциклов, включающих тиофеновые кольца.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 570.
2. N. P. Buu-Hoi, M. Sy, N. Dat-Xuong, C. r. 240, 442 (1955).
3. W. Steinkopf, R. Leitsmann, K. Hoffmann, Ann. 546, 188 (1941).
4. P. Cagniant, D. Cagniant, A. Deluzarche, Bull. 1948, 1083.
5. P. Cagniant, D. Cagniant, Bull. 1954, 1347.
6. P. Cagniant, A. Deluzarche, C. r. 222, 1301 (1946).
7. A. T. Blomquist, R. D. Spencer, Ам. пат. 2584664; C. A. 46, 8675d (1952).
8. L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz, Helv. 11, 670 (1928); C. A. 22, 44831 (1928).
9. L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser, H. A. Boekenoogen, Helv. 13, 1152 (1930).

Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ДИЭТИЛАМИНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ

Как известно, [1], замещенные пропаргиловые спирты $RR'C(OH)C{\equiv}CH$ с большим трудом вступают в реакцию Манниха и при этом дают очень низкий выход соответствующих диалкиламинометильных производных. Поэтому превращение ацетиленовых спиртов $RR'C(OH)C{\equiv}CH$ в аминоспирты $RR'C(OH)C{\equiv}CCH_2N(Alk)_2$ осуществляют обходным путем [1, 2]

$$RR'C(OH)C{\equiv}CH \longrightarrow RR'C(OCOCH_3)C{\equiv}CH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RR'C(OCOCH_3)C{\equiv}CCH_2N(Alk)_2 \longrightarrow RR'C(OH)C{\equiv}CCH_2N(Alk)_2$$

Но этот метод не дает возможности получать аминоспирты, в которых R или R′ являются ароматическими радикалами, так как соответствующие исходные ацетиленовые спирты очень лабильны как в кислых, так и в щелочных средах.

Мы исследовали путь, позволяющий получать ацетиленовые аминоспирты в очень мягких условиях по схеме:

$$\underset{R'}{\overset{R\quad OH}{C}}C\equiv CH \xrightarrow[H^{\cdot}]{CH_2=CHOC_2H_5} \underset{(I)}{\underset{R'}{\overset{R\quad OCH(CH_3)OC_2H_5}{C}}C\equiv CH} \xrightarrow{CH_2O+(C_2H_5)_2NH}$$

$$\longrightarrow \underset{(II)}{\underset{R'}{\overset{R\quad OCH(CH_3)OC_2H_5}{C}}C\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2} \xrightarrow{H^{\cdot}} \underset{(III)}{\underset{R'}{\overset{R\quad OH}{C}}C\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2}$$

Ацетали (I) были синтезированы по методу, описанному Шостаковским и Шихиевым [3]. Взаимодействие ацеталей (I) с параформом и диэтиламином протекает гладко, но медленно, и требуется многочасовое нагревание смеси в растворе диоксана, чтобы получить хорошие выходы аминоацеталей (II). Гидролиз аминоацеталей был осуществлен обработкой 5%-ной серной кислотой, причем с высокими выходами образуются аминоспирты (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция ацетиленовых спиртов с винилэтиловым эфиром. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещали 1 *мол* ацетиленового спирта и 1,3—1,4 *мол* винилэтилового эфира. К смеси добавляли 2 *мл* абсолютного эфира, содержащего сухой хлористый водород, и встряхивали. Через несколько минут начиналась энергичная реакция; внешним охлаждением поддерживали температуру внутри колбы ~50°. После окончания экзотермической реакции содержимое колбы нагревали 1 *ч* при 50—60° и смесь оставляли на ночь. На следующий день реакционную массу встряхивали с 10%-ным водным раствором поташа, органический слой отделяли, водный слой экстрагировали эфиром. Объединяли органический слой с эфирным экстрактом, сушили $MgSO_4$ и разгоняли. Свойства полученных таким образом ацеталей (I) помещены в табл. 1.

Таблица 1

R	R′	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %	Найдено в % C	Найдено в % H	Вычислено в % C	Вычислено в % H
CH_3	CH_3*	60—62 (36)	1,4169	—	—	—	94	—	—	—	—
CH_3	C_2H_5	40—43 (8)	1,4204	0,8696	49,51	49,60	64	70,29 70,34	10,61 10,51	70,58	10,58
CH_3	C_6H_5	79—81 (1)	1,4941	0,9820	64,63	64,47	78	76,90 76,90	8,39 8,29	77,06	8,25
$(CH_2)_5$		115—116 (25)	1,4547	0,9398	56,55	56,64	86	73,44 73,27	10,27 10,18	73,48	10,20

* См. ссылку [3].

Реакция ацеталей с CH_2O и $(C_2H_5)_2NH$. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 1 *мол* соответствующего ацеталя, 1,1—1,2 *мол* параформа, 1,1 *мол* диэтиламина и 80—100 *мл* диоксана. Смесь кипятили 50—60 *ч*, удаляли выделившуюся воду, добавляли 50—75 *мл* диоксана и кипятили еще 30—55 *ч*. Реакционную массу встряхивали в делительной воронке 3 раза с водой, отделяли органический слой, водный слой экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки и органический слой сушили сульфатом магния и разгоняли. Свойства синтезированных при этом аминоацеталей (II) приведены в табл. 2.

Гидролиз аминоацеталей. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с глицериновым затвором, нисходящим холодильником и капельной воронкой, помещали 200 *мл* 5%-ной водной серной кислоты и 0,05 *мол* соответствующего аминоаце-

Таблица 2

R	R′	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %*	Найдено N в %	Вычислено N в %
CH_3	CH_3	76—79 (2)	1,4414	0,8888	71,66	72,01	81	6,19 6,23	5,81
CH_3	C_2H_5	90—93 (2)	1,4472	0,8910	76,54	76,63	75	5,41 5,51	5,49
CH_3	C_6H_5	134—136 (2)	1,4940	0,9578	92,09	91,50	77	4,75 4,83	4,62
$(CH_2)_5$		118—120 (3)	1,4671	0,9298	83,64	83,67	97	4,96 5,04	4,98

* Считая на вошедший в реакцию ацеталь.

таля. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 6—9 *ч*, охлаждали льдом, нейтрализовали поташом, насыщенным твердым едким натром, и многократно экстрагировали эфиром. Эфирный раствор сушили поташом и разгоняли. Свойства полученных таким образом аминоспиртов (III) приведены в табл. 3.

Таблица 3

R	R′	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %*	Найдено N в %	Вычислено N в %
CH_3	CH_3*	72—73 (2)	1,4634	—	—	—	98	—	—
CH_3	C_2H_5	79—80 (2)	1,4661	0,9027	56,15	56,40	92	7,89 8,05	7,65
CH_3	C_6H_5	129—131 (1)	1,5282	**	—	—	94	5,78 5,82	6,06
$(CH_2)_5$***		114—115 (2)	1,4947	0,9608	63,40	63,43	94	6,91 7,08	6,70

* См. ссылку [2]. ** Очень вязкое масло. *** См. ссылку [4].

ВЫВОДЫ

Предложен новый путь получения ацетиленовых аминоспиртов (III).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. H. Jones, J. Marszak, H. Bader, J. Chem. Soc. 1947, 1578.
2. Э. А. Мистрюков, Диссертация, М., 1955.
3. М. Ф. Шостаковский и И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 1061.
4. A. M. Islam, R. A. Raphael, J. Chem. Soc. 1953, 2247.

И. Н. НАЗАРОВ, Б. П. ГУСЕВ и В. И. ГУНАР

ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ ИЗОПРЕНОИДНЫХ СПИРТОВ

Мы детально исследовали получение изопреноидных спиртов (линалоола, гераниола, нерола, неролидола, фарнезола, гераниллиналоола, геранилгераниола и фитола) путем последовательного повторения реакций конденсации кетонов с ацетиленом, селективного гидрирования ацетиленовых спиртов, изомеризации третичных винило-

[illegible] в соответствующие первичные спирты аллильного типа и их превращение в непредельные кетоны типа [illegible] (реакция ацетоацетилирования). Весь путь синтеза и полученные результаты изображены следующими схемами:

СИНТЕЗ ЛИНАЛООЛА (IV), ГЕРАНИОЛА (V), ФАРНЕЗОЛА (IX), ГЕРАНИЛГЕРАНИОЛА (XIII) И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(I) OH → HX, X = Cl, Br → [CH_2X] → 1. $CH_3COCHNaCOOEt$; 2. NaOH; через хлорид 60 %, через бромид 73 % → (II) O → CH≡CH, KOH, 82 %

т. кип. 75,5–76° (15 мм); n_D^{20} 1,4404; d_4^{20} 0,8516

(III) OH, т. кип. 82–83° (10 мм); n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,8785 → H_2/Pd, 96 % → (IV) OH, т. кип. 80–82° (10 мм); n_D^{20} [illegible]; d_4^{20} [illegible]

(IV) → HX, X = Cl, Br → [CH_2X]

(IV) → $(CH_2=C=O)_2$ 67 %; CH_3COCH_2COOEt 64 %

[CH_2X] → 1. CH_3COOK; 2. NaOH; 55 % (через бромид) → (V) CH_2OH, т. кип. 103–107° (9 мм); n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 0,8806; (Va) т. кип. 103–105° (9 мм); n_D^{20} 1,4744; d_4^{20} 0,8760

[CH_2X] → 1. $CH_3COCHNaCOOEt$; 2. NaOH; через хлорид 57 %, через бромид 58 % → (VI) O → CH≡CH, KOH, 83 %

(VI) т. кип. [illegible] (10 мм); n_D^{20} 1,4664; d_4^{20} 0,8696

→ (VII) OH → H_2/Pd, 96 % → (VIII) OH

(VII) т. кип. 117–119° (0,6 мм); n_D^{20} 1,4798; d_4^{20} 0,8885

(VIII) т. кип. 94° (0,18 мм); n_D^{20} 1,4784; d_4^{20} 0,8752

(VIII) → HX, X = Cl, Br → [CH_2X]

(VIII) → $(CH_2=C=O)_2$ [illegible] %; CH_3COCH_2COOEt [illegible] %

[CH_2X] → 1. CH_3COOK; 2. NaOH; [illegible] %, через бромид → (IX) CH_2OH, т. кип. 126–127° (0,5 мм); n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 0,8886

[CH_2X] → 1. $CH_3COCHNaCOOEt$; 2. NaOH; [illegible] %, через хлорид → (X) O → CH≡CH, KOH, [illegible] %

(X) т. кип. [illegible] (0,[illegible] мм); n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 0,8904

→ (XI) OH → H_2/Pd, 9[illegible] % → (XII) OH → HBr

(XI) т. кип. 144–145° (0,3 мм); n_D^{20} 1,4892; d_4^{20} 0,8950

(XII) т. кип. 144–145° (0,[illegible] мм); n_D^{20} 1,4874; d_4^{20} 0,8808

→ [CH_2Br] → 1. CH_3COOK; 2. NaOH; 73 % → (XIII) CH_2OH, т. кип. 163–164° (0,[illegible] мм); n_D^{20} 1,4946; d_4^{20} 0,8922

СИНТЕЗ ФИТОЛА (XXV) И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

HX, X = Cl, Br

1. $CH_3COCHNaCOOR$
2. NaOH
через хлорид [illegible] %
через бромид [illegible] %

[illegible]

H_2/Pt, [illegible] %

(XIV) n_D^{20} 1,4135; т. кип. 47—48° (7 мм)

HC≡CH, KOH, 87%

(XV) n_D^{20} 1,4391; т. кип. [illegible] (6 мм)

H_2/Pd, 90%

(XVI) n_D^{20} 1,4390; т. кип. 68—69° (6 мм)

HX, X = Cl, Br

1. $CH_2{=}C{=}O$ [illegible] %
2. CH_3COCH_2COOR [illegible] %

1. $CH_3COCHNaCOOR$
2. NaOH
через хлорид [illegible] %
через бромид [illegible] %

(XVII) n_D^{20} [illegible]; т. кип. [illegible] (1 мм)

H_2/Pt, [illegible] %

(XVIII) n_D^{20} [illegible]; т. кип. [illegible] (4 мм)

HC≡CH, KOH, [illegible] %

(XIX) n_D^{20} 1,4490; т. кип. 124—126° (6 мм)

H_2/Pt, [illegible] %

(XX) n_D^{20} [illegible]; т. кип. [illegible]

HBr

1. $CH_2{=}C{=}O$ [illegible]
2. CH_3COCH_2COOR [illegible]

1. $CH_3COCHNaCOOR$
2. NaOH
[illegible] %

(XXI) n_D^{20} 1,4547; т. кип. [illegible]

H_2/Pt, [illegible] %

(XXII) n_D^{20} 1,4430; т. кип. 115° (0.06 мм)

HC≡CH, KOH, 90%

(XXIII) n_D^{20} 1,4543; d_4^{20} 0,8525; т. кип. 122° (0.06 мм)

H_2/Pt, [illegible]

(XXIV) n_D^{20} 1,4546; d_4^{20} 0,8459; т. кип. 121° (0.06 мм)

(XXV)

Выходы в процентах для каждой реакции указаны под стрелками. [illegible] температура кипения, n_D^{20}, d_4^{20} полученных соединений приведены под формулами. [illegible]

$$\underset{/}{\overset{\diagdown\ \ OH}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow{HX} \left[\ \underset{/}{\overset{\diagdown}{}}C=CHCH_2X\right] \xrightarrow[\text{омыление}]{CH_3COOK} \underset{/}{\overset{\diagdown}{}}C=CHCH_2OH$$

$$X = Cl,\ Br.$$

Эти реакции проводятся в одну стадию без выделения промежуточных продуктов.

При изомеризации линалоола (IV) таким путем образуется с общим выходом ~55% смесь гераниола (V) и нерола (Va), соотношение которых может значительно колебаться в зависимости от условий опыта. При повышенных температурах (60—70°) главным продуктом является нерол, а при низких температурах (20—60°) в смеси преобладает гераниол

$$(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2-\underset{H-C-CH_2OH}{\overset{}{C}}-CH_3 \quad (V) \qquad (CH_3)_2C=CHCH_2CH_2-\underset{HO-CH_2-C-H}{\overset{}{C}}-CH_3 \quad (Va)$$

Гераниол и нерол удается легко и почти количественно разделить путем хроматографирования на окиси алюминия, причем нерол полностью вымывается петролейным эфиром, а затем гераниол вымывается метанолом. При изомеризации тем же путем неролидола (VIII) и гераниллиналоола (XII) образуются фарнезол (IX) и геранилгераниол (XIII) с выходами ~65 и 75% соответственно. Подобным образом были синтезированы также изофитол (XXIV), фитол (XXV) и все связанные с этим синтезом промежуточные продукты.

Превращение третичных виниловых спиртов в непредельные кетоны типа аллилацетона осуществлялись тремя различными методами, которые иллюстрируются следующими схемами:

$$\text{А.}\ >\overset{OH}{C}-CH=CH_2 \xrightarrow{HX} [>C=CHCH_2X] \xrightarrow[\text{омыление}]{NaCH(COOR)COCH_3} >C=CHCH_2CH_2COCH_3$$

$$\text{Б.}\ >\overset{OH}{C}-CH=CH_2 \xrightarrow[140-190^\circ]{CH_2(COOR)COCH_3} \left[\begin{matrix}OCOCH_2COCH_3\\ >C-CH=CH_2\end{matrix}\right] \longrightarrow >C=CHCH_2CH_2COCH_3$$

$$\text{В.}\ >\overset{OH}{C}-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{дикетен}} \left[\begin{matrix}OCOCH_2COCH_3\\ >C-CH=CH_2\end{matrix}\right]$$

Все эти реакции проводятся в одну стадию без выделения промежуточных продуктов. Лучшим методом для больших количеств является непосредственное взаимодействие третичных виниловых спиртов с ацетоуксусным эфиром при температуре 140—190° (метод Б) [5]. При этом образуются в результате простой операции непредельные кетоны с выходом 60—65%.

Описанные в этой статье реакции легко могут осуществляться в больших масштабах и они делают вполне доступными изопреноидные спирты, к которым принадлежат важные природные душистые вещества и которые представляют большой интерес для дальнейших синтезов природных и биологически активных соединений (витамины А, Е, К, каротиноиды, терпены).

ВЫВОДЫ

Описан полный синтез изопреноидных спиртов — линалоола, гераниола, нерола, неролидола, фарнезола, гераниллиналоола, геранилгераниола, фитола и промежуточных продуктов этого синтеза.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ 23, 1900 (1953); Изв. АН СССР, ОХН 1956, 960, 1370.
2. L. Ruziska и сотр., Helv. 2, 182 (1919); 6, 492 (1923); 22, 392 (1939); F. Fischer, K. Lowenberg, Ann. 475, 183 (1929). P. Karrer и сотр. Helv. 26, 1741 (1943).
3. И. Н. Назаров и сотр. Изв. АН СССР. ОХН 1946, 305.
4. И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ 18, 414 (1948).
5. M. F Carrol, J. Chem. Soc. 1940. 704; W. Kimel, A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc. 65, 1992 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

До настоящего времени неясно, сопровождается ли хемосорбция азота на железных катализаторах синтеза аммиака диссоциацией на атомы. Для решения этого вопроса в сравнимых условиях был изучен изотопный обмен азота N_2^{14} и N_2^{15} на ряде катализаторов: 1) Fe-I — непромотивированное железо, 2) Fe-II с K_2O, 3) Fe-III с K_2O, Al_2O_3 и 4) Fe-IV с K_2O, Al_2O_3, CaO. На катализаторе Fe-III скорость обмена была сравнена со скоростью каталитического распада аммиака.

Оказалась, что при одинаковом режиме восстановления, наибольшая скорость обмена, наблюдается на непромотированном катализаторе Fe-I, малоактивном для синтеза аммиака. На катализаторе Fe-II с довольно большой активностью к синтезу аммиака, обмен азота не был обнаружен. Учитывая, что непромотированное железо и железо с добавкой K_2O восстанавливаются с одинаковой скоростью, отсутствие обмена на катализаторе Fe-II нельзя отнести за счет неполного восстановления Fe-II. Изучение параллельно с изотопным обменом на Fe-III распада аммиака показало, что температура каталитического распада NH_3 на 100—200° ниже начала изотопного обмена азота. Принимая для обмена азота наиболее вероятный диссоциативный или полудиссоциативный механизм, требующий распада молекул азота на атомы, можно считать, что полученные данные говорят в пользу хемосорбции азота при каталитическом процессе в молекулярной форме без разрыва на атомы.

А. Крылова, С. Рогинский

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
8. VIII. 1957

Глубокоуважаемый редактор!

Действие органических и неорганических перекисей на органические соединения служило предметом исследования ряда авторов, которые в большинстве случаев находили в продуктах реакции димеры исходного соединения [1, 2]. Так, Кауфман, Марк и Месробян при действии перекиси бензоила на *p*-ксилол получили симметричный *p,p*-диметилдифенилэтан [3].

Мы исследовали реакцию взаимодействия *p*-диизопропилбензола с различными органическими и неорганическими перекисями и нашли, что в зависимости от условий протекания эта реакция приводит к образованию полимеров различного молекулярного веса. Полученный полимер, который можно назвать полифенил-(1,1,2,2-тетраметил) этил, построен из следующих структурных звеньев:

$$\left[-C_6H_4-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2- \right]_x$$

При этом выяснилось, что природа перекисного соединения также играет весьма существенную роль. Наилучшие результаты получаются при применении перекиси третичного бутила, в то время как гидроперекись изопропилбензола дает наименьшие выхода полимеров. Полимер в этой реакции возникает в результате многочисленных актов рекомбинации образующихся радикалов и поэтому данный процесс с полным основанием может быть назван полирекомбинацией. Этот метод, как мы убедились, может быть распространен и на другие углеводороды и их смеси. Так, предварительные опыты показали, что в определенных условиях полимер образуется из дифенила, а также из *p*-ксилола.

В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. М. Чистякова

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kharasch, J. Org. Chem. 10, 401 (1945).
2. H. Mc Bay, O. Tucker, J. Org. Chem. 19, 869 (1954).
3. M. Kaufman, H. E. Mark, K. B. Mesrobian, J. polymer Science, 13, 3 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 10

ХРОНИКА

ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЛУПРОДУКТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ВОЛОКОН И ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

С 27 мая по 2 июня в Баку происходило Всесоюзное совещание по химической переработке нефтяных углеводородов в полупродукты для синтеза волокон и пластических масс,созванное научно-техническим советом по химической переработке нефтяных углеводородов Отделения химических наук Академии наук СССР и Академией наук Азербайджанской ССР.Совещание было посвящено обсуждению итогов научных исследований, направленных на разработку путей синтеза искусственных волокон и пластмасс из углеводородов нефти. В работе совещания приняли участие ученые и специалисты нефтяной и химической промышленности Москвы, Ленинграда, Баку, Алма-Аты, Минска, Свердловска, Еревана, Грозного, Иркутска и других городов. На совещании было заслушано и обсуждено 35 докладов и сообщений о ресурсах индивидуальных углеводородов в нефти и продуктах ее переработки, о методах получения сырья для производства высокомолекулярных соединений на базе переработки нефти, а также о путях и способах их использования для приготовления новых типов пластических масс, смол и синтетических волокон.

Открывая совещание, президент Академии наук Азербайджанской ССР акад. М. М. Алиев отметил важность поставленных на обсуждение вопросов.

Во вступительном слове академик-секретарь Отделения химических наук АН СССР акад. Н. Н. Семенов, остановившись на прогрессе мировой и советской науки за последние 15—20 лет, отметил, что выдающимся достижением химических наук является создание многообразных пластмасс — новых материалов, которые в настоящее время можно синтезировать с заранее заданными свойствами. Пластмассы широко используются в различных отраслях промышленности, в частности,—в самолетостроении, судостроении, в строительном деле, в медицине, в сельском хозяйстве и т. д. Созданы и создаются искусственные каучуки, превосходящие своими свойствами естественный каучук. Акад. Н. Н. Семенов обрисовал также другие широкие возможности химического использования нефти, в частности, нефтей Аз ССР, для получения полупродуктов основного органического синтеза.

Главный инженер объединения «Азнефтезаводы» Р. Г. Исмаилов в своем докладе «Пути использования нефтяных углеводородов в производстве новых типов синтетических волокон» осветил ресурсы различных углеводородов в азербайджанских нефтях. Он особо подчеркнул наличие значительного количества циклогексановых углеводородов в нефтях Азербайджана, представляющих значительный интерес в качестве сырьевой базы для получения полиамидных смол и синтетических волокон.

Б. А. Кренцель от имени акад. А. В. Топчиева и своего сообщил о работах в области синтеза стереорегулярных полиолефинов. В его докладе было уделено особое внимание вопросам получения кристаллического полипропилена и полиизобутиленов различного молекулярного веса и строения, отличных от ранее известных.

Е. Д. Тулупова и чл.-корр. Н. И. Шуйкин поделились с собравшимися результатами своих работ по изомеризации метаксилола в параксилол на различных катализаторах в жидкой и паровой фазах. Авторами было показано, что реакция изомеризации метаксилола в присутствии двойных соединений хлористого алюминия с треххлористой сурьмой или хлористым оловом достигает состояния термодинамического равновесия при 100° в течение 4 ч. В паровой фазе равновесные выходы параксилола на гумбрине получаются в результате контактирования метаксилола при 450—500°.

А. Д. Сулимовым, Т. В. Жоховской и В. М. Олевским были сообщены результаты работы по получению параксилола из нефтяного сырья каталитической ароматизацией узких нефтяных фракций с последующим выделением концентрата ароматических углеводородов состава C_8 методом азеотропной перегонки с метанолом, а также по низкотемпературному выделению параксилола из смеси ароматических углеводородов и изомеризации на алюмосиликатном катализаторе оставшейся смеси в параксилол. Выход последнего в таком комплексном процессе изомеризации и низкотемпературной кристаллизации составляет 50% вместо 12—14%, получаемых без изомеризации.

Акад. А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев и акад. АН Аз ССР Ю. Г. Мамедалиев доложили результаты исследования по синтезу ксилолов деалкилированием полиметилбензолов и сопряженным алкилированием толуола в присутствии синтетических алюмосиликатов. Было показано, что в процессе каталитической переработки полиметилбензольной фракции с толуолом при 480° и давлении 5—15 *атм* выход ксилолов составляет 26—30% и что в образовании их, наряду с деалкилированием исходных полиметилбензолов, важное значение приобретает также реакция изомерного превращения мета- и ортоксилолов.

С сообщением о разработке принципиально новых промышленных способов получения капролактама на основе циклогексана выступила А. А. Стрельцова от своего имени и от имени А. А. Артемьева, Е. В. Генкиной, К. С. Вульфсона и Ф. А. Бутаева. Авторы подчеркнули, что весьма перспективным является способ получения капролактама по схеме: циклогексан→ циклогексаноноксим→ капролактам. Разрабатываемый способ выгодно отличается от всех других известных способов получения капролактама тем, что он осуществляется по наиболее короткой химической схеме и в перспективе должен привести к существенному снижению себестоимости капролактама.

Чл.-корр. В. В. Коршак, С. Л. Сосин и Б. К. Кричевцев выступили с интересным докладом о получении диметилового эфира терефталевой кислоты. В результате изучения реакции окисления парадиалкилбензолов кислородом воздуха в жидкой фазе авторами был найден способ, позволяющий совместить окисление метильной группы параксилола и метилового эфира паратолуиловой кислоты в одну стадию. Этот способ позволяет получать демитилтерефталат более чистым и более дешевым, чем при других способах.

Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана кислородом воздуха были рассмотрены в докладе Н. М. Эмануэля, И. В. Березина и Е. Г. Денисова. Полученные авторами результаты свидетельствуют о больших перспективах использования этого процесса для получения таких ценных полупродуктов для промышленности полиамидных волокон, как циклогексанон и адипиновая кислота. Весьма эффективным способом стимулирования реакции является предложенный Н. М. Эмануэлем принцип газового инициирования цепных жидкофазных реакций окисления.

О. К. Богданова от имени акад. А. А. Баландина, А. П. Щегловой, И. П. Барышниковой и своего изложила результаты работы по исследованию влияния структуры молекул углеводородов на кинетику дегидрогенизации этилбензола, изопропилбензола и этилциклогексана. Авторами было выяснено, что при наличии полностью гидрированного кольца и отсутствия сопряжения дегидрогенизация боковой цепи затрудняется. Кроме того, было показано, что на исследованном авторами катализаторе выходы стирола и α-метилстирола при температурах 580—600° достигают 70—83% на прореагировавший углеводород, что представляет несомненный практический интерес. А. П. Щеглова, акад. А. П. Баландин и О. К. Богданова провели исследование по каталитическому дегидрированию изопентенов и изопентанизопентеновых смесей в изопрен и установили возможность получения изопрена с выходом свыше 90% на прореагировавшие изопентены. С аналогичным докладом по дегидрированию изопентен—изопентановой смеси в изопрен выступили акад. АзССР Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин, Т. И. Мамедов и А. З. Шихмамедбекова.

О. Д. Стерлигов от имени акад. Б. А. Казанского, Г. Я. Кондратьевой и своего рассказал о каталитической дегидрогенизации изопентана в изопентены на алюмохромовом катализаторе, а также о выборе методики анализа получающихся смесей изоамиленов. В выступлении по этому докладу чл.-корр. Н. И. Шуйкин указал, что им совместно с Е. А. Тимофеевой и Т. П. Добрыниной получены аналогичные результаты по дегидрированию изопентана, а также н.пентана на алюмохромокалиевом катализаторе, отличающемся не только высокой активностью, но и большой устойчивостью.

Акад. А. В. Топчиев, И. Ф. Баев, Я. М. Паушкин и М. В. Курашев доложили собравшимся о новом методе алкилирования бензола пропиленом с применением высокоактивного катализатора, получаемого на основе фтористого бора и ортофосфорной кислоты. Применение этого катализатора позволяет получать с высокими выходами помимо изопропилбензола также парадиизопропилбензол, который может служить исходным сырьем для получения терефталевой кислоты.

С сообщением о «Каталитическом гидрохлорировании ацетилена» выступили К. В. Топчиева и А. М. Рамбаева. Авторы показали, что эта реакция может быть проведена на безртутном катализаторе в потоке. Этот метод является перспективным и может иметь промышленное значение при соответствующей его доработке.

Т. И. Нарышкина и чл.-корр. АН СССР Н. И. Шуйкин посвятили свой доклад изложению основных результатов работы по каталитическому синтезу циклопентадиена и метилциклопентадиена реакцией дегидроциклизации диолефиновых углеводородов с открытой цепью, а также дегидрогенизацией соответствующих шестичленных цикланов и цикленов. Авторами были найдены оптимальные условия для протекания указанных реакций.

Б. Л. Молдавский сделал сообщение о результатах работы по прямому окислению пропилена в акролеин с применением медного катализатора. Эта работа ведется по единому плану ЛенНИИ, ИФХ АН СССР и НИИС.

А. Н. Башкиров, Ю. Б. Коган и Ю. Б. Крюков рассказали собравшимся о новом методе получения алифатических аминов на основе окиси углерода, водорода и аммиака.

В докладе Б. А. Казанского, А. Л. Либермана, О. В. Брагина и Г. В. Лозы на тему «Каталитическая циклизация парафиновых углеводородов с образованием пятичленного цикла» было показано, что в присутствии 20%-го платинированного угля парафиновые углеводороды разветвленного строения состава C_7 и выше могут превращаться в гомологи циклопентана.

Помимо намеченных докладов был заслушан доклад Д. И. Рудковского об оксосинтезе и перспективах его использования при получении полупродуктов для синтетических волокон и пластмасс.

Большое внимание было уделено доложенным работам В. С. Алиева, А.П. Касимовой, З. Н. Тменова и Ш. К. Кязимова по каталитическому дегидрированию пропана и бутана в кипящем слое хромалюминиевого катализатора, а также по пиролизу углеводородных газов в сквозном потоке коксового теплоносителя.

Значительный интерес совещания вызвали доклады С. Д. Мехтиева на тему «Исследование реакции хлорирования циклогексановых углеводородов», В. Г. Плюснина «О разделении фталевых кислот», З. Г. Америка и Оркиной «О продуктах коксования тяжелых нефтяных остатков», чл.-корр. АН СССР А. Д. Петрова и Е. П. Каплан «О магний- и литийорганическом синтезе высокомолекулярных циклических углеводородов». По всем заслушанным докладам состоялся живой обмен мнениями.

Совещение отметило, что за последние несколько лет в области синтеза высокомолекулярных веществ имеются большие сдвиги как в научном, так и в промышленном направлениях. Опыт широкого производства новых типов полимеров в капиталистических странах показал, что такие продукты способствуют развитию передовых отраслей техники, нового строительства и сельского хозяйства. Советский Союз с его огромными сырьевыми ресурсами, кадрами высококвалифицированных специалистов и рядом уже подготовленных к внедрению процессов имеет все возможности быстро догнать передовые капиталистические страны в этой новой отрасли техники.

Участники совещания совершили ряд экскурсий, организованных оргкомитетом совещания, и побывали на нефтяных промыслах, в ряде научно-исследовательских учреждений, на заводе синтетического каучука в г. Сумгаите. За время десятидневного пребывания в г. Баку многие из присутствующих на совещании обменялись опытом и мнениями с представителями научно-исследовательских учреждений и промышленности и установили с ними научные и деловые контакты. Некоторые побывали в лабораториях Азербайджанского государственного университета, АзНИИ и Института нефти АН Аз ССР, где ознакомились с их работой. Первый секретарь КПСС Азербайджана тов. И. Мустафаев и председатель Совета министров Аз ССР тов. В. Рагимов живо интересовались результатами совещания и обещали оказать поддержку дальнейшим мероприятиям по развитию работ в области нефтехимического синтеза, как основы для производства синтетического каучука и новых типов искусственных волокон. Следует отметить исключительно предупредительное и внимательное отношение со стороны руководителей Академии наук и промышленности Азербайджана к участникам совещания, а также исключительное гостеприимство и радушие всех азербайджанских товарищей.

На заключительном заседании 30 мая были приняты следующие основные рекомендации.

1. Широко развивать работы по выделению циклогексана из нефтяных фракций экономически выгодными методами, учитывая большую ценность его для получения таких продуктов, как капролактам и адипиновая кислота. В связи с наличием значительных ресурсов циклогексана в большинстве бакинских нефтей, совещание считает целесообразным сосредоточить работы по выделению и очистке циклогексана из нефти в научных организациях Азербайджана, где уже такие работы начаты.

2. Принимая во внимание большое значение проблемы создания наиболее экономичного пути получения в массовом масштабе олефинов (этилен, пропилен) и учитывая недостаточность объема развития работ в этой области, созвать в ноябре-декабре 1957 г. специальную сессию научно-технического совета по этой проблеме.

3. Широко проводить научно-исследовательские работы в области электро- и термокрекинга углеводородов C_2—C_4.

4. Ввиду важности способа получения изопрена, который в настоящее время разработан в лабораторных условиях, необходимо провести проверочные испытания этого процесса на опытных установках.

5. Ускорить окончание работ по изомеризации мета- и ортоксилолов в параксилол, а также по разделению изомеров ксилола с целью получения в кратчайший срок всех необходимых данных для проектирования заводских установок.

6. Совещание отметило, что разработка методов оксосинтеза и теломеризации, представляет интерес для расширения производства различных полупродуктов, необходимых, для выработки полимерных материалов.

7. Считать целесообразным дальнейшее развитие работ по синтезу спиртов и алкиламинов на основе окиси углерода, водорода и аммиака.

8. Развивать исследования в области получения новых производных акрилового и метакрилового рядов, работы по получению α-окисей, синтетического глицерина и других продуктов на основе окисления олефинов, а также исследования по гидрохлорированию ацетилена с использованием безртутных катализаторов.

9. Просить Президиум АН АзССР издать «Труды» Совещания.

Участники совещания выразили уверенность в том, что это совещание послужит делу дальнейшего развития науки в области химической переработки нефтяных углеводородов и будет способствовать дальнейшему расширению советской промышленности по производству синтетических волокон и пластических масс на базе переработки нефтепродуктов.

Н. И. Шуйкин и Т. И. Нарышкина

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

36

СОДЕРЖАНИЕ

Цена 10 р. 50 к.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи на русском и английском языках; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 *см* с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журналов должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отдельных листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.